

## Tesis Doctoral

# Polímeros de coordinación mesogénicos basados en carboxilatos bimetálicos: modelado de propiedades y arquitectura supramolecular

Castro, María Ana

2010

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

#### Cita tipo APA:

Castro, María Ana. (2010). Polímeros de coordinación mesogénicos basados en carboxilatos bimetálicos: modelado de propiedades y arquitectura supramolecular. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

#### Cita tipo Chicago:

Castro, María Ana. "Polímeros de coordinación mesogénicos basados en carboxilatos bimetálicos: modelado de propiedades y arquitectura supramolecular". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2010.

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires



Universidad de Buenos Aires

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

**Polímeros de coordinación mesogénicos basados en  
carboxilatos bimetálicos: Modelado de propiedades y  
arquitectura supramolecular**

**María Ana Castro**

Directores de tesis: Dr. Fabio D. Cukiernik  
Dr. Adrián E. Roitberg

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires  
en el área Química Inorgánica, Química Analítica y Química Física

**Buenos Aires, 2010**



The acquisition of any knowledge whatever  
is always useful to the intellect, because it will  
be able to banish the useless things and retain  
those which are good. For nothing can be  
either loved or hated unless it is first known.

*The Notebooks of Leonardo da Vinci*



---

## Resumen

---

Los polímeros de coordinación líquido cristalinos conforman una clase de materiales que se espera presenten las propiedades correspondientes tanto a los polímeros de coordinación como a los cristales líquidos (CL) que contienen metales. Entre ellos, los carboxilatos bimetalicos han sido estudiados detalladamente en los últimos años con el objetivo de obtener estructuras unidimensionales que sean macroscópicamente orientables. En este contexto, el propósito de esta tesis es interpretar y predecir las propiedades físicas y la estructura supramolecular de estos materiales combinando métodos experimentales y computacionales.

En una primera etapa se validó la metodología MC (mecano-cuántica) elegida para el análisis calculando algunas propiedades fisicoquímicas seleccionadas (geometría molecular, espectros UV-Vis) para varias unidades binucleares monoméricas. Las propiedades predichas resultaron consistentes con las medidas experimentalmente. Esto permitió interpretar tendencias en las propiedades de la serie  $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{X}_2]^-$  y analizar aspectos conformacionales en oligómeros superiores. Se utilizó también un enfoque MC, el método *broken symmetry* (BS), para interpretar las interacciones magnéticas observadas entre los centros metálicos en un complejo hexanuclear de cobre cristalizado en el laboratorio. El mismo presentó dos tipos de acoplamiento distintos que fueron correlacionados con la estructura y racionalizados a través de la determinación de las vías principales de interacción.

Se utilizó la misma metodología para estudiar la influencia del ligando puente sobre la deslocalización electrónica de manera de establecer la combinación metal-ligando que la maximiza. En esta dirección, se utilizó nuevamente el método BS para estimar las interacciones magnéticas ya que la magnitud de estas interacciones es un parámetro cuantitativo para analizar la comunicación entre centros metálicos. Estos resultados

sugirieron que el complejo de rutenio divalente con tetrazina como ligando puente era el mejor candidato para obtener deslocalización electrónica y, por este motivo, fue sintetizado y caracterizado en el laboratorio.

Finalmente, se analizaron los factores que determinan las estructuras supramoleculares observadas en fase cristalina y fase CL para carboxilatos de rutenio poliméricos utilizando métodos MC y MM (mecánica molecular). Para ello, fue necesario utilizar un campo de fuerza adecuado lo que requirió estimar los parámetros a incluir para estos sistemas en particular. Esta parametrización fue evaluada por comparación con sistemas con estructura conocida y los resultados experimentales fueron reproducidos satisfactoriamente. Esta metodología permitió analizar la influencia del ligando ecuatorial sobre la conformación del oligómero. La misma depende de un delicado balance de interacciones  $\pi$ , dipolares y de van der Waals, con una contribución importante de las interacciones entre metilos y metilenos.

**Palabras clave:** cristales líquidos, modelado molecular, polímeros de coordinación, metalomesógenos, carboxilatos binucleares.

---

## Abstract

---

Liquid-crystalline coordination polymers form a class of materials expected to exhibit the properties of both coordination polymers and metal containing liquid crystals (LC). Among these, bimetallic carboxylates have been studied thoroughly in the last few years with the purpose of obtaining macroscopically orientable, one-dimensional structures. In this context, the purpose of this thesis is to predict and interpret the physical properties and supramolecular structure of such materials combining experimental and computational methods.

The first key task was to validate the QM (quantum mechanics) methodology chosen for the analysis, calculating some selected physicochemical properties of several monomeric binuclear units (molecular geometry, UV-Vis spectra). The predicted properties were in accord with experimental results. This methodology was applied in order to interpret trends along the series  $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{X}_2]^-$  and analyze conformational aspects in longer oligomers. A QM approach, the broken symmetry method, was also used to interpret the magnetic interactions between metal centers in a novel hexanuclear copper complex crystallized in the lab. This compound presented two different coupling exchange constants that were correlated with the structure and rationalized through the determination of the main exchange pathways.

As the calculations reproduced the experimental results fairly well, the same methodology was employed to study the influence of the bridging ligand on the electronic delocalization and establish the metal-ligand combinations that favor it. In this direction, the broken symmetry method was used again to estimate the magnetic interactions as the magnitude of these interactions provided a quantitative parameter to analyze the communication between metal centers. These results suggested that the divalent ruthenium complex with tetrazine



as axial ligand was the best candidate in order to achieve electronic delocalization and, therefore, was synthesized and characterized in the laboratory.

Finally, the factors that determine the supramolecular structures known in the crystalline and LC phases of polymeric binuclear Ru carboxylates were analyzed using QM and MM (molecular mechanics) calculations. An adequate force field was needed at this instance and, therefore, it was necessary to estimate the best parameters for these particular compounds. This parametrization was evaluated against systems with known structure and the experimental results were reproduced fairly well. This methodology was used to analyze the influence of the equatorial ligand on the conformation of the oligomer. The latter depends on a delicate balance of  $\pi$ , dipolar and van der Waals interactions with a key contribution from the methyl and methylene interactions.

**Keywords:** liquid crystals, molecular modeling, coordination polymers, metallomesogens, binuclear carboxylates.

---

## Agradecimientos

---

A Fabio por ya más de 9 años de trabajo juntos, por apoyarme siempre en todas mis decisiones y respaldar mis emprendimientos. Por confiar en que era posible encarar esta tesis medio teórica y agotar las instancias para llevarla a cabo.

A Adrián por su infinito entusiasmo para llevar las cosas adelante, por recibirme en cada visita a Gainesville y hacerme parte del QTP.

A Leo, mi consejero de estudios, por su constante colaboración a lo largo de toda la tesis. Por las muchas charlas, Coca Cola o café mediante, por los turnos de docencia compartidos y por las rutinas de MatLab.

A la UBA, a la facultad, al INQUIMAE y al QTP por darme un lugar de trabajo.

Al CONICET por la beca doctoral que posibilitó este trabajo.

A la Comisión Fulbright-Fundación Bunge y Born por darme una beca para viajar a Gainesville. A la UBA y al CONICET por financiar otras dos estadías en Gainesville. Y al programa Alfa por financiar mi viaje a Francia.

A mis compañeros de laboratorio: a Flor por escucharme con infinita paciencia, por los partidos de fútbol, por las meriendas, pero principalmente por ser una compañera de 10. A Andi por hacer imposible estar de malhumor a su alrededor, por tener siempre una idea o un comentario positivo para aportar. A Marcia por ayudarme a dar los primeros pasos en el labo y enseñarme una filosofía de trabajo. A Marie, por la buena onda y su excelente predisposición para todo. A Guido por preguntar siempre si gané el sábado. A Pablo y Leo por compartir el labo y no quejarse de mi invasión de escritorios.

A los vecinos del T4: A Meli que fue alumna, docente, compañera de cursada, de docencia pero sobretudo una amiga. Por compartir meriendas, charlas haciendo catársis y hasta alguna que otra salida a correr. A Pablo, por las interminables peleas con Meli. Por siempre

estar dispuesto a dar una mano. A Martín por el punto de vista 100% práctico. A Luis y su enorme entusiasmo por la docencia. A Ale y Germán. A los vecinos más lejanos del T26, Ari, Nico y Juan por las horas de química y almuerzos compartidos.

A Dami, Lula, Santi, Marce y todo el GMM por darme una mano en más de una oportunidad.

A Adri, Vale y Jalu por recibirme en Gainesville siempre con los brazos abiertos. Por los viajes y los partidos de Boca compartidos.

A la gente del QTP: A Noosh y Lena por hacerme sentir parte del grupo, por las salidas juntas y por hacerme extrañar Gainesville. A Adrián, Dan y Jason por dejarme jugar en su equipo de fútbol. A Gustavo y Ozlem por responder todas mis preguntas.

A Fedra, el Chino y Gus por alojarme, por las salidas a comer y los partidos de LIFE.

A Sil y Dami porque más que compañeros son amigos. Por las horas de estudio, informes, parciales y finales. Por las charlas y los mates interminables.

A mis amigas por estar siempre, por aguantarme mis ausencias. Por ser siempre mi cable a tierra. A las chicas de Olivos por el ascenso, por recibirme con los brazos abiertos y renovarme las ganas de jugar al hockey.

A mis abuelos por darme el mejor lema del mundo “que estudie poco y aprenda mucho”.

A Luis, Gloria, Fer y Pablo, mi familia extendida. Por soportar estoicamente mis ausencias y hacerle el aguante a Lean durante mis viajes.

A mis hermanas por allanarme el camino. A Lili por abrirme los pasos de la química, a Ana por las incontables charlas que resultaron de nuestras tesis en paralelo (algún día se terminal!). A mis cuñados y especialmente a mis sobrinos por ser capaces de revertir el mis peores humores.

A mis viejos, por ser siempre mi ejemplo. Por enseñarme que con esfuerzo todo se consigue y ser un apoyo constante. A mi mamá por leer la tesis de punta a punta.

A Lean por tenerme más fe que la que me tengo yo misma. Por apoyarme durante todo este camino aguantando viajes, fastidios, llantos y crisis nerviosas y, a pesar de eso, amarme y casarse conmigo.

---

# Contenidos

---

<b>Resumen.....</b>	<b>V</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>VII</b>
<b>Agradecimientos.....</b>	<b>IX</b>
<b>1. Introducción.....</b>	<b>1</b>
1.1. Cristales líquidos.....	3
1.1.1. Clasificación.....	4
1.1.2. Metalomesógenos.....	6
1.2. Polímeros de coordinación.....	6
1.2.1. Carboxilatos binucleares de metales de transición.....	7
1.2.2. Enlace metal-metal.....	9
1.3. Modelados atomísticos en sistemas blandos.....	10
1.4. Objetivos del trabajo.....	11
1.4. Referencias.....	12
<b>2. Sección experimental – Metodología.....</b>	<b>15</b>
2.1. Síntesis y caracterización de los compuestos empleados.....	17
2.1.1. $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{X}_2^-$ (X= Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> ).....	18
2.1.2. $\text{Cu}_6(3,4,5\text{-(CH}_3\text{CH}_2\text{O)}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2)_{12}$ .....	19
2.1.3. Tetrazina.....	20
2.1.4. $\text{Rh}_2(\mu\text{-3,4,5-B3OC10})_4\text{tz}$ .....	21
2.1.5. $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{C(CH}_2)_2\text{CH}_3)_4\text{tz}_2$ .....	23
2.1.6. $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{C(CH}_2)_2\text{CH}_3)_4\text{tz}$ .....	24
2.1.7. $\text{Ru}_2(\mu\text{-3,4,5-(C}_2\text{H}_5\text{O)}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2)_4\text{Cl}$ .....	25
2.1.8. Ácido 3,5-di(1-metilheptoxi)benzoico.....	26

2.1.9. $\text{Ru}_2(\mu\text{-}3,5\text{-(CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH(CH}_3\text{)O)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2)_4\text{Cl}$ .....	29
2.2. Magnetismo molecular.....	31
2.3. Métodos basados en mecánica cuántica (MC).....	35
2.3.1. Aproximación de Born-Oppenheimer.....	35
2.3.2. Teoría del funcional de la densidad (DFT).....	36
2.3.3. DFT con polarización de spin.....	40
2.3.4. DFT dependiente del tiempo (TDDFT).....	40
2.3.5. Modos normales de vibración.....	41
2.3.6. Modelo del continuo polarizable (PCM).....	43
2.3.7. Broken symmetry (BS).....	44
2.4. Métodos basados en mecánica clásica (MM.).....	45
2.4.1. Dinámica molecular.....	47
2.4.2. Umbrella sampling.....	48
2.5. Programas utilizados.....	49
2.6. Referencias.....	49
<b>3. Interpretación de propiedades experimentales de carboxilatos bimetálicos con herramientas MC.....</b>	<b>53</b>
3.1. Estructura molecular y electrónica de los <i>building blocks</i> utilizados.....	57
3.1.1. Carboxilatos de Rutenio (II,III).....	57
3.1.2. Carboxilatos de Rutenio (II,II).....	60
3.1.3. Carboxilatos de Rodio (II,II).....	62
3.2. Tendencias a lo largo de la serie $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{X}_2]^-$ .....	64
3.2.1. Estructura molecular.....	65
3.2.2. Espectroscopía electrónica.....	67
3.2.3. Estructura electrónica.....	69
3.2.4. Electroquímica.....	74
3.3. Conformación de oligómeros $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{X}]_n$ .....	76
3.3.1. Estructura molecular.....	77
3.3.2. Superficie de energía potencial.....	78
3.4. Conclusiones.....	79
3.5. Referencias.....	80

<b>4. Interacciones magnéticas en un carboxilato de cobre hexamérico.....</b>	<b>85</b>
4.1. Caracterización estructural y magnética de $\text{Cu}_6(3,4,5-(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2)_{12}\dots$	89
4.1.1. Síntesis y espectroscopía.....	89
4.1.2. Estructura cristalina.....	90
4.1.3. Comportamiento magnético.....	92
4.2. Análisis teórico de interacciones magnéticas en pares de Cu .....	94
4.2.1. BS sobre un compuesto modelo.....	95
4.2.2. BS sobre el compuesto hexanuclear.....	97
4.3. Conclusiones.....	100
4.4. Referencias.....	101
 <b>5. Influencia del ligando axial en la comunicación entre centros metálicos.....</b>	 <b>103</b>
5.1. Estructura molecular y electrónica.....	107
5.1.1. Derivados de pirazina.....	108
5.1.2. Derivados de fenazina.....	112
5.1.3. Derivados de tetrazina.....	118
5.1.4. Conclusiones.....	123
5.2. Interacciones magnéticas.....	125
5.3. Síntesis y caracterización de compuestos puenteados por tetrazina.....	127
5.3.1. Síntesis y caracterización del ligando tetrazina.....	128
5.3.2. Síntesis y caracterización del complejo $\text{Rh}_2(\mu\text{-}3,4,5\text{-B}3\text{OC}10)_4\text{tz}\dots\dots\dots$	129
5.3.3. Síntesis y caracterización del complejo $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_4\text{tz}\dots\dots\dots$	132
5.4. Conclusiones.....	135
5.5. Referencias.....	136
 <b>6. Simulación de los polímeros de coordinación en fase cristal líquido.....</b>	 <b>139</b>
6.1. Parametrización del campo de fuerza.....	143
6.1.1. Tipos de átomos.....	143
6.1.2. Estiramientos de enlace.....	145
6.1.3. Flexiones.....	148
6.1.4. Torsiones.....	151
6.1.5. Torsiones impropias.....	154
6.1.6. Interacciones electrostáticas.....	155
6.1.7. Interacciones de Van der Waals.....	157

6.2. Validación del campo de fuerza.....	158
6.2.1. Simulación de cadenas individuales.....	159
6.2.2. Estructura cristalina del compuesto $\text{Ru}_2(\mu\text{-}3,4,5\text{-}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2)_4\text{Cl}$ ...	162
6.2.3. Arreglo tetragonal TEB.....	164
6.3. Aplicación a sistemas en fase CL.....	167
6.3.1. Arreglo hexagonal TOB.....	168
6.3.2. Caracterización de $\text{Ru}_2(\mu\text{-}3,5\text{-}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2)_4\text{Cl}$ .....	171
6.3.3. Arreglo hexagonal EOB y EQB.....	173
6.4. Conclusiones.....	175
6.5. Referencias.....	176
 <b>7. Conclusiones Generales.....</b>	 179
 <b>Anexo A.....</b>	 187
<b>Anexo B.....</b>	197

# Capítulo 1

## Introducción





---

# Capítulo 1

## Introducción

---

El diseño de nuevos materiales moleculares<sup>1</sup> con propiedades físicas aptas para desarrollar funciones específicas (materiales funcionales<sup>2</sup>) requiere del dominio de la relación entre las características de los fragmentos moleculares que los constituyen, su organización espacial, modo de interconexión, y las propiedades que de esa combinación resultan.

Los polímeros de coordinación líquido cristalinos basados en carboxilatos bimetálicos conforman una clase de materiales que se espera presenten las propiedades correspondientes tanto a los polímeros de coordinación como a los cristales líquidos (CL) que contienen metales. El interés en estos compuestos surgió de la posibilidad de combinar las propiedades de los centros metálicos organizados en una o en dos dimensiones (alta conductividad eléctrica, propiedades magnéticas colectivas, ferroelectricidad, transporte de energía en 1-D) con la fluidez y la anisotropía de las fases líquido cristalinas y la procesabilidad de los polímeros.

En este contexto, el propósito general de este trabajo de tesis es interpretar sus propiedades en base a modelos adecuados que contemplen la arquitectura supramolecular, combinando información experimental y teórica, desarrollando herramientas predictivas de las mismas.

### 1.1 Cristales líquidos

Cuando se piensa acerca de los estados de la materia, usualmente se reconocen solamente tres: sólido, líquido y gaseoso. Sin embargo, ciertos materiales presentan fases intermedias que se denominan fases cristal líquido (CL) o fases mesomorfas (mesofases). Las mismas

son fluidas, al igual que la fase líquida, pero sus moléculas presentan un orden parcial de posición y/u orientación de largo alcance (en 1, 2 o 3 dimensiones) que las hace macroscópicamente anisotrópicas al igual que la fase sólida<sup>3</sup>.

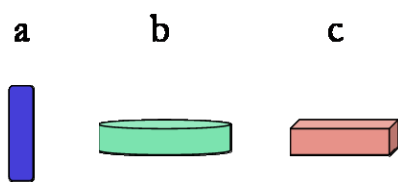
Los CL han sido conocidos por más de 100 años y se suele atribuir su descubrimiento al botánico Friedrich Reinitzer quien observó en 1888 que el benzoato de colesterilo parecía tener dos puntos de fusión. Al estudiarlo al microscopio óptico con luz polarizada (MOLP), junto con el físico alemán Otto Lehmann, observaron que el fluido obtenido luego de la primera fusión presentaba figuras de interferencia, hasta entonces sólo observadas en sólidos cristalinos, debidas a la birrefringencia del material. Sin embargo, el fluido obtenido luego de la segunda fusión no lo hacía, al igual que los líquidos normales. La conclusión de Lehmann fue que ese estado intermedio correspondía a un cristal muy blando al cual llamó CL<sup>4</sup>.

Los compuestos que originan fases CL se denominan mesógenos. La formación de fases CL está dada principalmente por la estructura molecular y supramolecular (ordenamiento espacial) de los compuestos. Algunos factores determinantes para su existencia son la presencia de un momento dipolar permanente o de cierta anisotropía geométrica, que introduzca cierta inhomogeneidad en la magnitud de las fuerzas intermoleculares. Esto origina a su vez una anisotropía de la polarizabilidad eléctrica, susceptibilidad magnética y/u otras propiedades físicas del compuesto, por ejemplo birrefringencia<sup>5</sup>.

El estudio de los materiales líquido cristalinos abarca áreas muy amplias: estructura química, propiedades físicas y aplicaciones tecnológicas. Dada su naturaleza dual, propiedades físicas anisotrópicas de los sólidos y comportamiento reológico de los líquidos, y la respuesta a campos eléctricos, magnéticos, ópticos y de superficie, los cristales líquidos tienen un gran potencial para aplicaciones científicas y tecnológicas<sup>6</sup>.

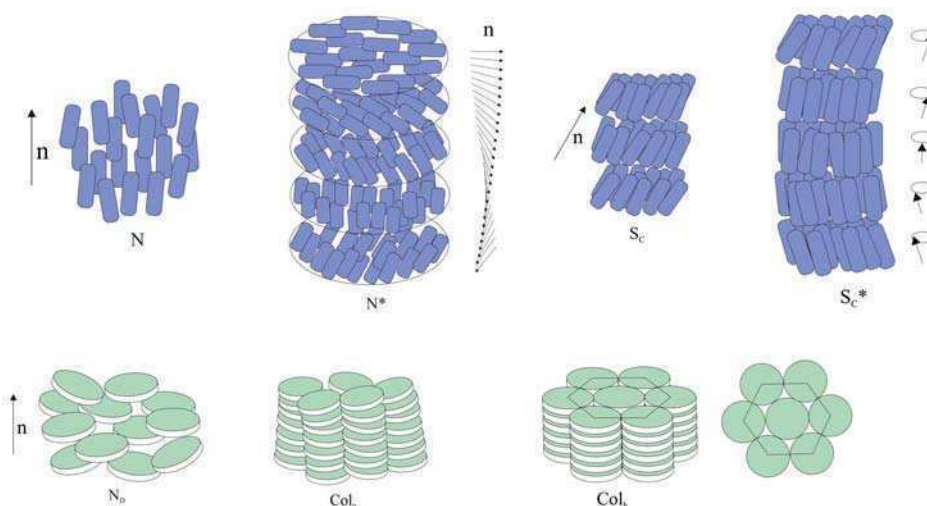
### **1.1.1 Clasificación**

Las fases CL denominadas termotrópicas pueden ser formadas por una amplia variedad de moléculas y se originan en compuestos puros al variar la temperatura. Dependiendo de la forma de las moléculas que los constituyen, los mesógenos se clasifican en tres grandes grupos: calamíticos (con forma de bastón), discóticos (con forma de disco) y sanídicos (con forma de ladrillo)<sup>3</sup>, Figura 1.1.



**Figura 1.1** Mesógenos calamíticos (a), discóticos (b) y sanídicos (c).

Si bien la forma molecular tiene una fuerte influencia sobre la estructura de las fases CL obtenidas, mesofases similares ocurren con compuestos de formas muy distintas. A su vez, el mismo compuesto puede dar distintos tipos de mesofases. Con respecto a la estructura, las mesofases más habituales pueden clasificarse en: nemáticas (con orden orientacional de largo alcance pero sin orden traslacional), sméticas (estructuras en capas) y columnares<sup>3</sup>. Algunos ejemplos se ilustran en la Figura 1.2.



**Figura 1.2** Algunos tipos de mesofases: nemática calamítica (N), nemática calamítica quiral ( $N^*$ ), smética C ( $S_C$ ), smética C quiral ( $S_C^*$ ), nemática discótica ( $N_D$ ), columnar nemática ( $Col_n$ ) y columnar hexagonal ( $Col_h$ ). Figura adaptada de la referencia 7.

Algunos polímeros de alto peso molecular también pueden formar fases CL. En estos casos no sólo es importante la forma de las unidades mesogénicas sino también si las mismas forman parte de la cadena principal o si se encuentran en las ramificaciones.

### **1.1.2 Metalomesógenos**

Se denomina metalomesógenos a los compuestos que contienen átomos metálicos y a su vez presentan alguna fase cristal líquido. Estos materiales combinan las propiedades intrínsecas de los cristales líquidos orgánicos clásicos (fluidez, alta anisotropía, facilidad de procesamiento y orden mono y bidimensional) con las propiedades basadas en la presencia de átomos metálicos (color, paramagnetismo, ambiente rico en electrones)<sup>8</sup>. El resultado es compuestos con interesantes propiedades magnéticas<sup>9,10</sup> (paramagnetismo, control de la orientación mediante campos magnéticos), propiedades eléctricas<sup>11</sup> (conductores monodimensionales), propiedades ópticas<sup>12-14</sup> (fuerte birrefringencia, dicroísmo, comportamiento óptico no lineal) y electro-ópticas<sup>15,16</sup> (comportamiento fotoeléctrico, respuesta electro óptica ferroeléctrica), entre otras.

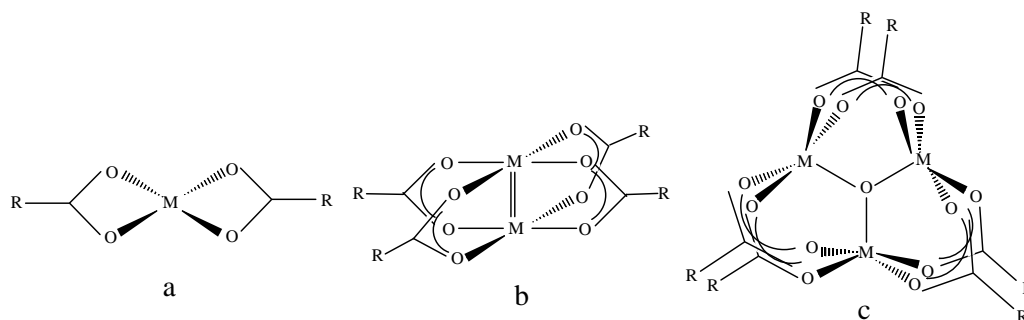
La riqueza de la geometría molecular ha sido ya bastante explotada mientras que las investigaciones relacionadas con la presencia de electrones *d* (y las aplicaciones que de ello puedan resultar), son por ahora escasas<sup>17,18</sup>.

### **1.2 Polímeros de coordinación**

Otro campo de intenso desarrollo en la búsqueda de materiales con propiedades nuevas e interesantes, particularmente en las últimas décadas, es el de los polímeros inorgánicos y organometálicos<sup>19</sup>. Los mismos presentan una estructura que contiene iones metálicos y ligandos orgánicos donde los enlaces de coordinación juegan un rol importante en la formación de estructuras extendidas. Presentan una gran diversidad estructural y una gran variedad de propiedades físicas y químicas desde magnetismo, conductividad y propiedades ópticas hasta propiedades de superficie como adsorción, intercambio, separación y catálisis<sup>20</sup>. A su vez, también pueden presentar comportamiento cristal líquido y de esta manera es posible combinar las propiedades particulares de los polímeros orgánicos con las de los metalomesógenos. Hay muchos ejemplos de polímeros de coordinación que presentan mesofases nemáticas o sméticas y una menor cantidad que presentan estructura columnar<sup>21</sup>. Un ejemplo de estos últimos, son algunos derivados de las ftalocianinas<sup>21</sup> y algunos carboxilatos binucleares de cobre, rodio, rutenio, cromo y molibdeno<sup>22-25</sup>.

### 1.2.1 Carboxilatos binucleares de metales de transición

Los carboxilatos metálicos presentan estructuras muy variadas. El mismo metal puede dar distintas estructuras según el método de síntesis y los ligandos empleados (Figura 1.3): los carboxilatos de metales alcalinos y alcalinos térreos, Pb, Hg y Tl son mononucleares (el ligando carboxilato actúa como quelante); los derivados de Cu, Ru, Rh, Os, Mo, W y Cr son binucleares (el ligando carboxilato hace de puente dando una estructura conocida como *lantern*). A su vez, existen compuestos trinucleares de Ru, Fe y Cr, tetranucleares de Zn y Ca y especies poliméricas de Zn, Mg, Ca, etc<sup>26</sup>.



**Figura 1.3** Estructura de los carboxilatos metálicos mononucleares (a), binucleares (b) y trinucleares (c).

Los carboxilatos binucleares que poseen estructura de tipo *lantern* corresponden mayoritariamente a compuestos de fórmula general  $M_2(O_2CR)_4$ ,  $M_2(O_2CR)_4L$  o  $M_2(O_2CR)_4(L)_2$ , donde  $RCO_2^-$  representa un grupo carboxilato ecuatorial,  $M_2$  es un centro binuclear divalente  $Cu_2(II,II)$ ,  $Rh_2(II,II)$ ,  $Ru_2(II,II)$ ,  $Cr_2(II,II)$ ,  $Mo_2(II,II)$  o  $W_2(II,II)$  y L es un ligando axial neutro que puede generar bisaductos  $M_2(O_2CR)_4(L)_2$  si posee un único sitio de coordinación, o polímeros de coordinación  $[M_2(O_2CR)_4L]_\infty$  si puede actuar como puente entre dos sitios binucleares. Existen otros casos de estructura *lantern* pero con centros binucleares en otros estados de oxidación. Entre estos se destacan  $Os_2(O_2CR)_4X_2$  ( $Os_2(III,III)$ ) y  $Ru_2(O_2CR)_4X$  ( $Ru_2(II,III)$ , denominados de valencia mixta) donde  $X^-$  es un ligando axial aniónico. En todos estos casos puede haber o no unión directa metal-metal<sup>27</sup>: los compuestos de  $Cu_2(II,II)$  no presentan dicha unión, en los de  $Rh_2(II,II)$  existe un enlace simple, en los de  $Ru_2(II,II)$  el enlace es de orden 2, en los de valencia mixta  $Ru_2(II,III)$  es 2,5 y para  $Cr_2(II,II)$ ,  $Mo_2(II,II)$  y  $W_2(II,II)$  el orden de enlace es 4 (ver siguiente sección).

El uso de carboxilatos ecuatoriales alifáticos de cadena larga condujo a la obtención de fases cristal líquido, por lo general columnares, para los compuestos divalentes  $M_2(O_2CR)_4^{28,29}$ . Los compuestos de rutenio de valencia mixta  $Ru_2(O_2CR)_4X$  recibieron especial atención debido a dos razones principales: su particular estructura electrónica<sup>27</sup> (ver sección siguiente), con un HOMO semilleno y un estado fundamental paramagnético, y la presencia del ligando axial aniónico  $X^-$  que introduce variaciones estructurales respecto de los análogos divalentes e influye marcadamente el carácter mesogénico<sup>23,30</sup>. Se han llevado a cabo estudios sistemáticos acerca de la influencia de  $X^-$  y  $RCO_2^-$  sobre las propiedades mesomorfas de estos compuestos; las conclusiones principales de los mismos establecen que se requieren aniones axiales de cadena larga o carboxilatos ecuatoriales voluminosos para conferir carácter mesogénico a estos compuestos<sup>7,31</sup>. De hecho, los mejores resultados en cuanto al carácter CL se han obtenido con compuestos en que  $X=Cl^-$  y  $RCO_2^-$  son 3,5-di(alcoxi)benzoatos o 3,4,5-tri(alcoxi)benzoatos. Los mismos exhiben fases CL columnares hexagonales bien desarrolladas con baja temperatura de aparición y un amplio rango térmico de existencia. La combinación de técnicas estructurales y sondas locales ha permitido establecer modelos para la organización supramolecular de las mesofases de varias series de estos compuestos<sup>32</sup>.

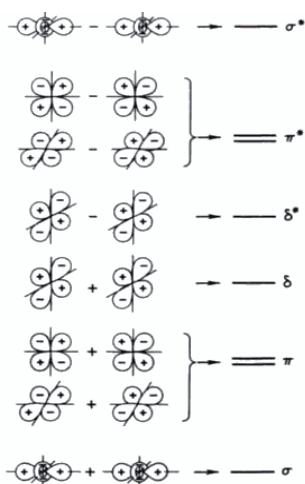
En sus aspectos esenciales, estos modelos describen a la fase CL columnar como un arreglo hexagonal de columnas. Cada una de ellas incluye un encadenamiento polimérico  $[Ru_2(O_2CR)_4X]_\infty$  cuya parte central (*core* de la columna) estaría compuesta por los centros bimetalicos y sus esferas de coordinación inmediatas, interconectados por los ligandos axiales  $Cl^-$ . Su parte periférica contendría a las cadenas alifáticas en estado de alta libertad conformacional (estado cuasi-líquido). Este modelo está en consonancia con la descripción pictórica generalmente propuesta para fases CL columnares<sup>33</sup>, la que considera que las mismas son consecuencia de una situación en que las cadenas alifáticas se hallan desordenadas (la energía térmica habría superado a las interacciones entre cadenas), pero las interacciones entre *cores* (de coordinación, de tipo  $\pi$ , etc., dependiendo de la naturaleza del mesógeno) se encuentran aún presentes. Estas últimas recién serían superadas por la energía térmica al llegar a la temperatura de transición a la fase líquido isotrópico.

### 1.2.2 Enlace metal-metal

A mediados de la década del '60 Cotton<sup>34</sup> introduce una descripción cualitativa de la estructura electrónica de los compuestos con enlace metal-metal para describir el complejo  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ . Esta descripción puede extenderse para describir el enlace M-M en forma general y calcular el orden de enlace esperado<sup>27</sup>.

Cuando dos metales de transición interactúan, sólo puede haber cinco solapamientos no nulos entre pares de orbitales  $d$  por razones de simetría. El solapamiento entre los dos orbitales  $d_{z^2}^{(1)}$  y  $d_{z^2}^{(2)}$  da lugar a los orbitales  $\sigma$  y  $\sigma^*$ . El solapamiento entre los orbitales  $d_{xz}^{(1)}$  y  $d_{xz}^{(2)}$ , y entre  $d_{yz}^{(1)}$  y  $d_{yz}^{(2)}$  da lugar a dos orbitales  $\pi$  equivalentes y ortogonales y los  $\pi^*$  correspondientes. La combinación entre los orbitales  $d_{xy}$  da lugar a los orbitales  $\delta$  y  $\delta^*$ . Finalmente, el orbital  $d_{x^2-y^2}$  restante de cada metal también puede formar combinaciones enlazantes y antienlazantes de tipo  $\delta$  pero cada uno de ellos interactúa principalmente con los cuatro ligandos unidos al metal y tiene poca influencia en el enlace metal-metal<sup>27</sup>.

Si se utilizan los conceptos básicos de Hückel, que sugieren que las energías de los OM son proporcionales a las integrales de solapamiento, se espera que los orbitales se encuentren ordenados de la manera siguiente<sup>27</sup>:  $\sigma < \pi < \delta < \delta^* < \pi^* < \sigma^*$  (Figura 1.4). En la práctica, el orden de los orbitales puede modificarse debido a las contribuciones de los orbitales de los ligandos.



**Figura 1.4** Diagrama de solapamiento de los orbitales  $d$  y los niveles de energía resultantes de la formación de enlaces M-M. En la práctica, el orden de los orbitales puede modificarse. Figura tomada de la referencia 27.



La definición de orden de enlace es la planteada por la teoría de OM convencional (1.1) donde  $n_e$  y  $n_a$  son el número de electrones ocupando orbitales enlazantes y anti-enlazantes respectivamente.

$$\text{orden de enlace} = \frac{n_e - n_a}{2} \quad (1.1)$$

## **1.4 Modelados atomísticos en sistemas blandos**

En los últimos años ha habido un creciente interés en la simulación de materiales en fase condensada como es el caso de los líquidos y cristales líquidos. Muchos de estos trabajos utilizan potenciales simples pero, más recientemente, el aumento en el poder computacional disponible ha resultado en una mayor utilización de potenciales atomísticos<sup>35-37</sup>.

La simulación de este tipo de materiales permite la elucidación directa de detalles en la escala microscópica, como por ejemplo la estructura del fluido, que serían difíciles de determinar experimentalmente. La predicción de las propiedades dependerá de utilizar un modelo que describa las interacciones entre partículas de una manera adecuada. Esto es particularmente difícil para las fases CL ya que presentan menos simetría que los líquidos simples. Las moléculas son altamente anisotrópicas y suelen contener grupos difíciles de modelar como grupos polares o polarizables y/o una combinación de grupos rígidos y flexibles.

Las primeras simulaciones de la fase CL utilizaban un modelo desarrollado por Lebwohl y Lasher<sup>38</sup>, basado en los modelos de spin de la física clásica, que representa las moléculas o grupos de moléculas como vectores en una red con un potencial de interacción de a pares que depende del ángulo entre los dos vectores. Este modelo permitió la simulación de sistemas grandes pero no tiene en cuenta ni la estructura molecular ni la libertad traslacional de las moléculas.

Una segunda clase de modelos que ha sido muy utilizada está basada en el modelo de esferas rígidas donde las mismas son reemplazadas por formas no-esféricas adecuadas. Si bien este tipo de modelos permite estudiar el efecto de la forma molecular sobre las fases CL, debido a la falta de interacciones atractivas, la temperatura no tiene influencia alguna en el comportamiento de las mismas<sup>35</sup>. Por este motivo, para modelar sistemas

termotrópicos, resulta más adecuado utilizar los modelos denominados *blandos* siendo el modelo de Gay-Berne<sup>39</sup> (GB) uno de los más populares.

Finalmente, existen dos tipos de modelos que han sido desarrollados para representar con mayor fidelidad la estructura de los sistemas CL reales: los modelos atomísticos y los modelos *multi-site-coarse grain*<sup>40</sup>.

Los modelos atomísticos están basados en la mecánica molecular y el potencial está usualmente representado por una función llamada campo de fuerza<sup>35</sup>: la energía de la molécula y las fuerzas que actúan sobre los átomos son calculadas a partir de las posiciones atómicas. Es un potencial totalmente clásico y la manera en la que son tenidos en cuenta los electrones constituye una gran simplificación si la comparamos con cálculos mecano-cuánticos. Por lo tanto, esta función debe proveer una buena descripción de las fuerzas actuantes sobre la molécula. Existen muchos campos de fuerza diferentes que utilizan diversas formas funcionales para describir las variadas interacciones intra e intermoleculares y se discutirán en el capítulo 2. Los modelos atomísticos permiten la incorporación de la flexibilidad molecular en una simulación y, si bien requieren un esfuerzo computacional alto, fueron los seleccionados para este trabajo de tesis.

## 1.5 Objetivos del trabajo

En el contexto planteado, el objetivo general de esta tesis consistió en abordar, a través de un enfoque combinado computacional y experimental, aspectos seleccionados de la estructura y propiedades físicas de polímeros de coordinación mesogénicos basados en carboxilatos bimetálicos, interpretando sus propiedades a través de modelos adecuados que contemplen la arquitectura supramolecular, y desarrollando herramientas predictivas de las mismas, de modo de facilitar el futuro diseño de materiales con propiedades físicas preseleccionadas.

Para ello, se analizaron en primer lugar los factores que determinan las estructuras supramoleculares ya conocidas para las fases cristalina y CL de carboxilatos binucleares poliméricos de Ru. El primer nivel de abordaje de este problema fue a través de cálculos cuánticos; los resultados de estos estudios se presentan en el capítulo 3, el cual incluye también la descripción de la metodología de análisis, su validación, y su aprovechamiento para el estudio de otras propiedades fisicoquímicas de interés en estos compuestos así

como también en análogos de Rh. El segundo nivel de abordaje, desarrollado en el capítulo 6, fue a través de simulaciones de mecánica molecular. Esta tarea requirió, en primer lugar, desarrollar la parametrización de un campo de fuerza de la familia AMBER de manera de realizar cálculos de mecánica molecular sobre estos sistemas. Esta herramienta permitió analizar de forma teórica la posible inducción de helicidad producida por la inclusión de centros quirales en las cadenas alifáticas R y ponderar la influencia de diversos tipos de interacciones sobre la conformación de las columnas que constituyen las fases CL de estos compuestos.

En el capítulo 5, se estudió la influencia del ligando axial puente L sobre la deslocalización electrónica de estos compuestos poliméricos a partir de cálculos mecanocuánticos de manera de establecer las combinaciones  $M_2/L$  que generen la mayor deslocalización electrónica. Se analizó el acoplamiento magnético en estos sistemas utilizando el método *broken symmetry* también utilizado en el capítulo 4 para estudiar el esquema de acoplamientos magnéticos en un carboxilato hexamérico de Cu(II).

## 1.6 Referencias

- [1] Simon, J; André, J.J.; Skoulios, A. *New J. Chem.* **1986**, 10, 295.
- [2] Richardson, T., Ed. *Functional organic and polymeric materials*; John Wiley & Sons: Chechester, 2000.
- [3] Stegemeyer, H., Ed. *Liquid Crystals*; Springer: New York, 1994.
- [4] Gray, G.W. en *Handbook of Liquid Crystals*; Demus, D.; Goodby, J.; Gray, G.W.; Spiess, H.W.; Vill, V., Eds.; John Wiley & Sons, 1998; vol.1, 1.
- [5] De Gennes, P.G.; Prost, J. *The Physics of Liquid Crystals*; Oxford University Press, 1993.
- [6] Bruce, D.W. en *Inorganic Materials*, 2<sup>nd</sup> Edition; Bruce, D.W.; O'Hare, D. Eds.; John Wiley & Sons: New York, 1996.
- [7] Rusjan, M.C. *Tesis doctoral*, Universidad de Buenos Aires, 2003.
- [8] Serrano, J.L. en *Metallomesogens*; Serrano J.L. Ed.; VCH Weinheim, 1996; 1.
- [9] Marcos, M.; Romero, P.; Serrano, J.L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1641
- [10] Barberá, J.; Levelut, A.M.; Marcos, M.; Romero, P.; Serrano, J.L. *Liq. Cryst.* **1991**, 10, 119.
- [11] Belarbi, Z.; Sirlin, C.; Simon, J.; André, J. J. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 8105.

- 
- [12] Bruce, D.W.; Dummur, D.A.; Hunt, S.E.; Maitlis, P.M.; Orr, R.; Maitlis, P. *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 857.
- [13] Bruce, D.W.; Dummur, D.A.; Maitlis, P.M.; Manterfield, M.; Orr, R. *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 255.
- [14] Cipparrone, G.; Versace, C.; Duca, D.; Pucci, D.; Ghedini, M.; Umeton, C. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1992**, *212*, 217.
- [15] Gregg, B.A.; Fox, M.A.; Bard, A.J. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1586.
- [16] Baena, J.; Espinet, P.; Ros, M.B.; Serrano, J.L.; Ezcurra, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1993**, *32*, 1203
- [17] Ros, M.B. en *Metallomesogens*; Serrano, J.L. Ed.; VCH: Weinheim, 1996; 419.
- [18] Giménez, R.; Lydon, D.P.; Serrano, J.L. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, *6*, 527.
- [19] Kellogg, G.E.; Gaudiello, J.G en *Inorganic Materials*, 2<sup>nd</sup> Edition; Bruce, D.W.; O'Hare, D. Eds.; John Wiley & Sons: New York, 1996; 377.
- [20] Kitagawa, S. Noro, S. en *Comprehensive Coordination Chemistry*; Mc Cleverty, J.; Meyer, T.J. Eds.; Elsevier Pergamon: Amsterdam, 2004; vol. 7, 231.
- [21] Oriol, L. en *Metallomesogens*; Serrano, J.L., Ed.; VCH: Weinheim, 1996; 193.
- [22] Giroud-Godquin, A.M. en *Handbook of Liquid Crystals*; Demus, D.; Goodby, J.; Gray, G.W.; Spiess, H.W.; Vill, V. Eds.; John Wiley & Sons, 1998; vol.2B, 901.
- [23] Cukiernik, F.D.; Ibn-Elhaj, M.; Chaia, Z.D.; Marchon, J.C.; Giroud-Godquin, A.M.; Guillon, D.; Skoulios, A.; Maldivi, P. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 83
- [24] Giroud-Godquin, A.M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 1485.
- [25] Cayton, R.H.; Chisholm, M.H.; Huffman, J.C.; Lobkovsky, E.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8709.
- [26] Mehrotra, R.C.; Bohra, R. *Metal Carboxylates*; Academic Press: London, 1983.
- [27] Cotton, F.A.; Walton, R.A. *Multiple Bonds Between Metal Atoms*; John Wiley & Sons, 2005.
- [28] Marchon, J.C.; Maldivi, P.; Giroud-Godquin, A.M.; Guillon, D.; Ibn-Elhaj, M.; Skoulios, A. en *Nanostructures based on molecular materials*; Göpel, W.; Ziegler, C. Eds.; VCH: Weinheim, 1992, 285.
- [29] Bonnet, L.; Cukiernik, F.D.; Maldivi, P.; Giroud-Godquin, A.M.; Marchon, J.C.; Ibn-Elhaj, M.; Guillon, D.; Skoulios, A. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 31.
- [30] Cukiernik, F.D.; Maldivi, P.; Giroud-Godquin, A.M.; Marchon, J.C.; Ibn-Elhaj, M.; Guillon, D.; Skoulios, A. *Liq. Cryst.* **1991**, *9*, 903.
- [31] Chaia, Z.D. *Tesis doctoral*, Universidad de Buenos Aires, 2002.

- [32] Chaia, Z.D.; Rusjan, M.C.; Castro, M.A.; Donnio, B.; Heinrich, B.; Guillon, D.; Baggio, R.F.; Cukiernik, F.D. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2981.
- [33] Collard, D.M.; Lillya, C.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8577.
- [34] Cotton, F.A. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 334.
- [35] Wilson, M.R. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1881.
- [36] Cristinziano, P.L.; Lelj, F. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 134506.
- [37] Bourgogne, C.; Bury, I.; Gehringer, L.; Zelcer, A.; Cukiernik, F.D.; Terazzi, E.; Donnio, B.; Guillon, D. en *Atomic-scale modeling of nanosystems and nanostructured materials*; Massobrio, C.; Bulou, H.; Goyhenex, C. Eds.; Lect. Notes Phys. 795; Springer: Berlin, 2010; 99.
- [38] Lebwohl, P.A.; Lasher, G. *Phys. Rev.* **1972**, *A 6*, 426.
- [39] Gay, J.G.; Berne, B.J. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 3316.
- [40] Wilson, M.R. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 8654.

## **Capítulo 2**

### **Sección Experimental - Metodología**



---

## Capítulo 2

### Sección experimental - Metodología

---

En este capítulo se detallan en primer lugar la síntesis y caracterización de los compuestos utilizados así como los métodos experimentales empleados. En segundo lugar, se describen los fundamentos básicos del magnetismo molecular y las ecuaciones utilizadas para el ajuste de los datos experimentales. En último lugar, se describen los métodos computacionales utilizados. Estos pueden clasificarse en métodos basados en mecánica cuántica y métodos basados en mecánica clásica. Los primeros, también llamados métodos de estructura electrónica, permiten determinar la estructura de las moléculas, calcular propiedades espectroscópicas y estudiar procesos reactivos entre otras cosas. Es posible obtener por esta vía información de moléculas que aún no han sido sintetizadas y/o colaborar en la caracterización de un compuesto. Los métodos clásicos se encargan de los problemas donde no hay ruptura de enlaces covalentes. Los mismos modelan las moléculas con cargas puntuales y potenciales parametrizados. Son menos costosos computacionalmente, lo que permite estudiar sistemas con un mayor número de átomos y sistemas en fase condensada.

#### 2.1 Síntesis y caracterización de los compuestos empleados

Se describen a continuación los protocolos de síntesis utilizados para cada compuesto, tanto los desarrollados en este trabajo como aquellos tomados de literatura. Las razones que llevaron a la elección de cada uno de estos compuestos se detallan en los respectivos capítulos.



Los carboxilatos de rutenio divalentes (secciones 2.1.5 y 2.1.6) son sensibles al oxígeno, especialmente cuando están en solución, por lo tanto deben ser manipulados y conservados bajo atmósfera inerte. Para ello se usó alternativamente una caja de guantes Braun LabMaster 130 (INQUIMAE, DQIAQF, FCEN, UBA) con atmósfera de N<sub>2</sub> (g) o una línea de Schlenck con atmósfera de Ar (g). Todos los solventes utilizados fueron secados, desoxigenados y conservados bajo atmósfera inerte.

Los espectros IR fueron medidos en un espectrómetro F<sup>T</sup>-IR Avatar 320 (INQUIMAE, DQIAQF, FCEN, UBA) en el rango de 400-4000 cm<sup>-1</sup>.

Los análisis de resonancia magnética nuclear (RMN) se llevaron a cabo en un equipo Bruker AM500 de 500 MHz (Dpto. de Física, FCEN, UBA) en cloroformo deuterado.

Las mediciones electroquímicas se efectuaron con un potencióstato TEQ-03 (INQUIMAE, DQIAQF, FCEN, UBA) y utilizando una celda de tres electrodos: un electrodo de trabajo (carbono vítreo de área 9,4 mm<sup>2</sup>), un contraelectrodo (alambre de platino) y un electrodo de referencia (alambre de plata).

Los espectros UV-Vis fueron tomados alternativamente con un espectrofotómetro de arreglo de diodos HP 8452A (INQUIMAE, DQIAQF, FCEN, UBA), rango 200-800 nm, un espectrofotómetro de arreglo de diodos HP 8453A (INQUIMAE, DQIAQF, FCEN, UBA), rango 200-1100 nm, o un espectrofotómetro de barrido de doble haz Shimadzu UV3100 (INQUIMAE, DQIAQF, FCEN, UBA), rango 200-2700 nm, lo que se indica en cada caso.

Las mediciones de análisis elemental se realizaron en un equipo EA1180 de Carlo Erba Instruments (INQUIMAE, DQIAQF, FCEN, UBA).

### 2.1.1 Ru<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>X<sub>2</sub>] (X= Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>)

Los espectros UV-Vis de estos compuestos fueron medidos en un espectrofotómetro de arreglo de diodos HP 8452A utilizando una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico (sección 3.2.2). Las respectivas soluciones se prepararon a partir de una solución aproximadamente 2 x 10<sup>-4</sup> M de los respectivos Ru<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>X en acetonitrilo, a las que se agregó un exceso del haluro de tetrabutilamonio (TBAX) correspondiente de manera de formar [Ru<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>X<sub>2</sub>] en solución. Los acetatos de rutenio, Ru<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>X, utilizados fueron sintetizados previamente en el laboratorio<sup>1</sup>.

Las soluciones utilizadas en las medidas de voltametría cíclica (sección 3.2.4) contenían 1 mM del complejo en acetonitrilo y 0,1 M del TBAX correspondiente. Este último, además de formar  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{X}_2]^-$  en solución, actúa a su vez como electrolito soporte. Se utilizó decametilferroceno (DMFc) como referencia interna.

### 2.1.2 $\text{Cu}_6(3,4,5\text{-(CH}_3\text{CH}_2\text{O)}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2)_{12}$

Una solución de 297 mg de  $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en 85 ml de metanol fue agregada gota a gota con agitación constante a una solución de 964 mg de ácido 3,4,5-tri(etiloxi)benzoico en 15 ml de metanol. Se formó inmediatamente un precipitado celeste que fue filtrado y recristalizado dos veces de ciclohexano obteniendo aproximadamente 700 mg de un sólido verde claro. El sólido se caracterizó por análisis elemental, espectroscopía IR (pastilla de KBr sólido, Tabla 2.1) y espectroscopía UV-Vis.

Análisis elemental (C y H) para  $\text{Cu}_6\text{C}_{156}\text{H}_{204}\text{O}_{60}$ . *Calculado*, C: 54,8 %; H: 6,0 %. *Encontrado*, C: 54,8 %; H: 5,9 %.

El espectro UV-Vis de una solución 1,34 mM del complejo en cloroformo fue medido en un espectrofotómetro de barrido de doble haz Shimadzu UV3100 utilizando una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico. La figura se presenta en la sección 4.1.1.

**Tabla 2.1** Señales más características del espectro vibracional del compuesto  $\text{Cu}_6(3,4,5\text{-(CH}_3\text{CH}_2\text{O)}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2)_{12}$ .

Frec. ( $\text{cm}^{-1}$ ) (Intensidad)	Asignación tentativa
2980(M), 2933(D), 2890(D)	$\nu(\text{CH}_3, \text{as}), \nu(\text{CH}_2, \text{as}), \nu(\text{CH}_2, \text{s})$
1611(I), 1576(I)	$\nu(\text{CO}_2, \text{as}), \nu(\text{C}=\text{C})$ (estiramiento sim. del anillo aromático)
1422(I), 1414(I)	$\nu(\text{CO}_2, \text{s}), \delta(\text{CH}_2, \text{as})$
1383(I), 1358(M)	$\delta(\text{CH}_3, \text{as}), \delta(\text{C-H})$ (arom. en el plano)
1227(M)	$\nu(\text{PhO-C})$
1125(I), 1115(M), 1030(M), 782(D), 769(D)	Otras bandas

Referencias: I: intenso; M: medio; D: débil;  $\nu$ : estiramiento;  $\delta$ : torsión; s: simétrico; as: asimétrico.

Al enfriar lentamente (5°C/día) una solución concentrada de  $[\text{Cu}_6(3,4,5\text{-(CH}_3\text{CH}_2\text{O)}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2)_{12}]$  en ciclohexano se obtuvieron de forma reproducible cristales verdes adecuados para un análisis de rayos X. Los cristales fueron conservados en la solución madre para evitar su degradación.

La estructura cristalina y molecular se resolvió por difracción de RX en colaboración con el Dr. Daniel Vega (Comisión Nacional de Energía Atómica - CNEA) y el Dr. Thomas Weyhermüller (Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie). Se utilizó un difractómetro Bruker-Nonius Kappa-CCD equipado con una fuente de rayos X rotante de Mo y un monocromador de grafito ( $\text{Mo K}\alpha$ ,  $\lambda=0,71073 \text{ \AA}$ ) del Instituto Max-Planck. El resto de los detalles sobre colección y refinamiento de datos se dan junto con los parámetros estructurales en el Anexo A.

Las mediciones de susceptibilidad magnética en función de la temperatura se realizaron en un SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) Quantum Design MPMS-XL5 de la Universidad de Rennes en colaboración con el Dr. Octavio Peña. La muestra de 32,5 mg se colocó en una cápsula de gelatina de baja contribución diamagnética. La susceptibilidad magnética fue medida en el rango entre 2 y 300 K con un campo aplicado de 0,05 T. Los datos extraídos fueron corregidos por el diamagnetismo del portamuestras y por el diamagnetismo del propio compuesto, estimado utilizando las constantes de Pascal<sup>2,3</sup>.

### 2.1.3 Tetrazina

La síntesis de tetrazina se realizó siguiendo el método publicado por Sauer *et al*<sup>4</sup>. En un balón de 1 L se suspendieron 60 g de acetato de formamidina en 200 ml de MeOH. Luego de llevar la mezcla a 0°C se agregaron 60g de hidrato de hidracina con agitación. Luego se agregaron, gota a gota, durante aproximadamente 30 minutos, 200 ml de ácido acético glacial cuidando que la temperatura esté dentro de los 0-5°C. La mezcla se dejó llegar a temperatura ambiente y se obtuvo una solución clara. Luego se enfrió nuevamente hasta 10°C y se agregaron 90 g de  $\text{NaNO}_2$  como reductor. La mezcla resultante se dejó agitando a 10°C por 60 minutos y luego se llevó a temperatura ambiente cuidando de evitar el elevamiento brusco de la temperatura y evitar un violento desprendimiento de  $\text{H}_2$ . Una vez a temperatura ambiente, se agitó por otros 60 minutos, luego se agregaron 125 g de  $\text{NaHCO}_3$  y 150 mL de agua. Se continuó la agitación por otros 30 minutos y se filtró el

exceso de  $\text{NaHCO}_3$ . La tetrazina se extrajo de las aguas de filtrado con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y la fase orgánica se lavó con solución saturada de  $\text{NaHCO}_3$  y luego con agua. Se secó con  $\text{CaCl}_2$  y se procedió a concentrar, muy cuidadosamente, la solución obtenida de color rojo intenso con una columna de Vigreux de 60 cm. Debido a su bajo peso molecular la tetrazina es un compuesto muy volátil que sublima a temperatura ambiente. Por este motivo fue importante cuidar tanto en la síntesis como en el proceso de purificación la temperatura de trabajo. Luego de concentrar, se purificó por columna cromatográfica y se concentró nuevamente. Los últimos 50 mL de solvente fueron extraídos bajo vacío a una temperatura de  $-50^\circ\text{C}$  utilizando un baño  $\text{EtOH}/\text{hielo}/\text{N}_2(\text{l})$ . Finalmente, se obtuvo aproximadamente 1 g de cristales rojos brillantes que fueron caracterizados por espectroscopía UV-vis, espectroscopía vibracional y resonancia magnética nuclear ( $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN).

El espectro IR fue medido en forma de pastilla de KBr sólido y muestra las ya conocidas<sup>5</sup> bandas a  $3084\text{ cm}^{-1}$ ,  $1445\text{ cm}^{-1}$  y  $888\text{ cm}^{-1}$  entre otras.

El espectro  $^1\text{H}$ -RMN mostró como única señal un singulete a 10,4 ppm consistente con lo esperado. El espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN también mostró una única señal a 160,5 ppm.

El espectro UV-Vis de una solución 1,53 mM en diclorometano fue medido en un espectrofotómetro de arreglo de diodos HP 8453A utilizando una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico (sección 5.3.1). Presentó cuatro bandas en la región del visible a 493 nm ( $\log \epsilon = 2,54$ ), 510 nm ( $\log \epsilon = 2,77$ ), 530 nm ( $\log \epsilon = 2,86$ ) y 551 nm ( $\log \epsilon = 2,68$ ).

Las medidas de voltametría cíclica fueron realizadas con el equipamiento descripto previamente. Las mismas se llevaron a cabo en acetonitrilo y diclorometano utilizando  $\text{TBAPF}_6$  como electrolito soporte y ferroceno (Fc) como referencia interna (sección 5.3.3).

### 2.1.4 $\text{Rh}_2(\mu\text{-}3,4,5\text{-B}3\text{OC}10)_4\text{tz}$

Se disolvieron 35 mg del complejo  $\text{Rh}_2(\mu\text{-}3,4,5\text{-B}3\text{OC}10)_4$  ( $\text{B}3\text{OC}10$ =trideciloibenzoato), previamente sintetizado en el laboratorio<sup>1</sup>, en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se agregó, gota a gota y agitando, dos equivalentes (2,22 mg) de tetrazina en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La solución, inicialmente verde, viró primero al azul y luego al violeta. Se continuó agitando por 30 minutos y luego se evaporó a sequedad bajo vacío observándose el desprendimiento de tetrazina libre. El sólido azul obtenido fue caracterizado por análisis elemental, espectroscopía vibracional y  $^1\text{H}$ -RMN.

Análisis elemental (C, N y H) para  $\text{Rh}_2\text{C}_{150}\text{H}_{262}\text{N}_4\text{O}_{20}$ . *Calculado*, C: 68,1 %; N: 2,1 % H: 10,0 %. *Encontrado*, C: 68,4 %; N: 2,1 %; H: 10,3 %.

El espectro IR fue medido en forma de pastilla de KBr sólido y presentó bandas a 1559  $\text{cm}^{-1}$  y 1408  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a  $\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_2)$  y  $\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$  respectivamente, ver Tabla 2.2. Estas frecuencias son comparables a las encontradas para el complejo libre de tetrazina<sup>1</sup> lo que constituye una evidencia de que el núcleo bimetalico permanece intacto.

**Tabla 2.2** Señales más características del espectro vibracional de los compuestos  $\text{Rh}_2(\mu\text{-}3,4,5\text{-B}3\text{OC}10)_4$ <sup>1</sup> y  $\text{Rh}_2(\mu\text{-}3,4,5\text{-B}3\text{OC}10)_4\text{tz}$ .

Frec. ( $\text{cm}^{-1}$ ) (Intensidad)		Asignación tentativa <sup>6-8</sup>
$\text{Rh}_2(\mu\text{-}3,4,5\text{-B}3\text{OC}10)_4$	$\text{Rh}_2(\mu\text{-}3,4,5\text{-B}3\text{OC}10)_4\text{tz}$	
2955(D), 2920(MI), 2855(M)	2958(M), 2924(MI), 2853(M)	$\nu(\text{CH}_3, \text{as}), \nu(\text{CH}_2, \text{as}), \nu(\text{CH}_2, \text{s})$
1558(I), 1409(I)	1559(I), 1408(I)	$\nu(\text{CO}_2, \text{as}), \nu(\text{CO}_2, \text{s})$
1558(I)	1559(I)	$\nu(\text{C}=\text{C})$ (estiramiento sim. del anillo aromático)
1466(M) y 1390(I)	1467(M), 1375(I) <sup>a</sup>	$(\delta(\text{CH}_2, \text{as}), \delta(\text{CH}_3, \text{as}))$ y $(\delta(\text{CH}_3, \text{s}))$
1390(M)	1375(I) <sup>a</sup>	$\delta(\text{C-H})$ (arom. en el plano)
1420-1425 (D)	1420-1425 (D)	$\delta(\text{CH}_2, \text{as})$ ( $\alpha$ al grupo éter)
1376(I), 1227(M), 1116(M)	1375(I) <sup>a</sup> , 1227(M), 1114(M)	Otras bandas
721(D)	721(D)	$\delta(\text{CH}_2)_n$ (rocking)

a= a 1375  $\text{cm}^{-1}$  se observa una banda ancha formada por la superposición de las bandas a 1375  $\text{cm}^{-1}$  y a 1390  $\text{cm}^{-1}$ . Ref: MI:muy intenso, I:intenso; M:medio; D:débil;  $\nu$ : estiramiento;  $\delta$ : torsión; s: simétrico; as: asimétrico.

El espectro  $^1\text{H}$ -RMN mostró un corrimiento de la señal correspondiente a la tetrazina hacia campos altos, 11,03 ppm, consistente con la coordinación al metal (Tabla 2.3)

**Tabla 2.3** Señales del espectro  $^1\text{H}$ -RMN para  $\text{Rh}_2(\mu\text{-}3,4,5\text{-B}3\text{OC}10)_4^1$  y  $\text{Rh}_2(\mu\text{-}3,4,5\text{-B}3\text{OC}10)_4\text{tz}$ .

Compuesto	$\delta(\text{ppm})$	I	m	$\delta_c(\text{ppm})$	Asignación
$\text{Rh}_2(\mu\text{-}3,4,5\text{-B}3\text{OC}10)_4$	7,25	8H	s	7,12	H2 y H6 aromáticos
	3,83	24H	t	3,86-3,92	$\text{CH}_2$ $\alpha$ al grupo éter
	1,2-1,7	192H	m	1,25-1,7	Otros grupos $\text{CH}_2$
	0,87	36H	t	0,86-0,91	$\text{CH}_3$
$\text{Rh}_2(\mu\text{-}3,4,5\text{-B}3\text{OC}10)_4\text{tz}$	11,03	2H	s		H tetrazina
	7,11	8H	s	7,12	H2 y H6 aromáticos
	3,84	24H	t	3,86-3,92	$\text{CH}_2$ $\alpha$ al grupo éter
	1,2-1,7	192H	m	1,25-1,7	Otros grupos $\text{CH}_2$
	0,87	36H	t	0,86-0,91	$\text{CH}_3$

Se realizó una titulación espectrofotométrica a partir de una solución 0,75 mM de  $\text{Rh}_2(\mu\text{-}3,4,5\text{-B}3\text{OC}10)_4$  en cloroformo haciendo agregados sucesivos de 0,02 ml de una solución de tetrazina 4,72 mM (sección 5.3.2). Los espectros UV-Vis fueron adquiridos en un espectrofotómetro de arreglo de diodos HP 8453A utilizando una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico.

### 2.1.5 $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_4\text{tz}_2$

Bajo las condiciones anaerobias descriptas previamente, se disolvieron parcialmente 174 mg de  $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_4$ , previamente sintetizado en el laboratorio<sup>1</sup>, en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se agregó gota a gota y con agitación una solución de 52 mg de tetrazina en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Inmediatamente se formó una solución violeta y se continuó agitando por aproximadamente 30 minutos. El solvente se evaporó bajo vacío y se observó el desprendimiento de vapores de tetrazina y la deposición de un sólido violeta. El sólido obtenido resultó ser ligeramente soluble en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y fue caracterizado por análisis elemental, IR y UV-Vis.

El análisis elemental (C, N y H) resultó consistente con una especie complejo:tz igual a 1:2. Análisis elemental para  $\text{Ru}_2\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_8$ . *Calculado*, C: 33,6 %; N: 15,7 % H: 4,5 %. *Encontrado*, C: 32,5 %; N: 15,4 % H: 4,4 %.

El espectro IR se midió en forma de pastilla de KBr sólido y presentó bandas características de los carboxilatos de rutenio, Tabla 2.4, lo cual constituye una evidencia de que el núcleo bimetalico permanece intacto.

**Tabla 2.4** Señales más características del espectro vibracional de los compuestos  $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_4$  <sup>1</sup> y  $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_4(\text{tz})_2$ .

Frec. ( $\text{cm}^{-1}$ ) (Intensidad)		Asignación tentativa <sup>6,9</sup>
$\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_4$	$\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_4\text{tz}_2$	
2952(D), 2924(M), 2850(M)	2960(D), 2929(D), 2872(D)	$\nu(\text{CH}_3, \text{as}), \nu(\text{CH}_2, \text{as}), \nu(\text{CH}_2, \text{s})$
1550(MI), 1420(I)	1558(I), 1419(I)	$\nu(\text{CO}_2, \text{as}), \nu(\text{CO}_2, \text{s})$
1463(M)	1456(M)	$(\delta(\text{CH}_2, \text{as}), \delta(\text{CH}_3, \text{as}))$
1430(I)	1419(I) <sup>a</sup>	$\delta(\text{CH}_2, \text{as})$ ( $\alpha$ al carboxilato)
1521(M), 1315(M), 1264(M)	1521(M), 1314(M), 1266(M)	Otras bandas
653(M)	667(M)	$\delta(\text{OCO})$

a= a  $1419 \text{ cm}^{-1}$  se observa una banda ancha formada por la superposición de las bandas a  $1419 \text{ cm}^{-1}$  y a  $1430 \text{ cm}^{-1}$ . Referencias: I: intenso; M: medio; D: débil;  $\nu$ : estiramiento;  $\delta$ : torsión; s: simétrico; as: asimétrico.

El espectro UV-Vis fue medido en un espectrofotómetro de arreglo de diodos HP 8453A utilizando una celda de cuarzo hermética de 1 cm de paso óptico. Presentó tres bandas en la región del visible a 463 nm, 552 nm y 880 nm (sección 5.3.3).

Las medidas de voltametría cíclica fueron realizadas con el equipamiento descripto previamente. Las mismas se llevaron a cabo en acetonitrilo y diclorometano utilizando  $\text{TBAPF}_6$  como electrolito soporte y ferroceno (Fc) como referencia interna (sección 5.3.3).

## 2.1.6 $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_4\text{tz}$

Bajo las condiciones anaerobias descriptas previamente, se disolvieron parcialmente 33 mg de  $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_4$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se agregó gota a gota y con agitación una solución de 5 mg de tetrazina en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Inmediatamente se formó una solución violeta y se continuó agitando por aproximadamente 30 minutos. El solvente se evaporó contra vacío y en este caso no se observó el desprendimiento de vapores de tetrazina. El sólido violeta obtenido resultó ser muy poco soluble en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y fue caracterizado por análisis elemental, IR y UV-Vis.

El análisis elemental (C, N y H) resultó consistente con una especie complejo:tz 1:1. Análisis elemental para  $\text{Ru}_2\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_8$ . *Calculado*, C: 34,2 %; N: 8,9 % H: 4,8 %. *Encontrado*, C: 32,8 %; N: 7,8 % H: 4,8 %.

El espectro IR se midió en forma de pastilla de KBr sólido y presentó bandas características de los carboxilatos de rutenio, Tabla 2.5, lo cual constituye una evidencia de que el núcleo bimetalico permanece intacto.

**Tabla 2.5** Señales más características del espectro vibracional de los compuestos  $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_4$  <sup>1</sup> y  $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_4(\text{tz})$ .

Frec. ( $\text{cm}^{-1}$ ) (Intensidad)		Asignación tentativa <sup>6,9</sup>
$\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_4$	$\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_4\text{tz}$	
2952(D), 2924(M), 2850(M)	2961(D), 2931(D), 2872(D)	$\nu(\text{CH}_3, \text{as})$ , $\nu(\text{CH}_2, \text{as})$ , $\nu(\text{CH}_2, \text{s})$
1550(MI), 1420(I)	1557(I), 1415(I)	$\nu(\text{CO}_2, \text{as})$ , $\nu(\text{CO}_2, \text{s})$
1463(M)	1458(M)	$(\delta(\text{CH}_2, \text{as}), \delta(\text{CH}_3, \text{as}))$
1430(I)	1415(I) <sup>a</sup>	$\delta(\text{CH}_2, \text{as})$ ( $\alpha$ al carboxilato)
1521(M), 1315(M), 1264(M)	1522(M), 1313(M), 1261(M)	Otras bandas
653(M)	668(M)	$\delta(\text{OCO})$

a= a  $1419 \text{ cm}^{-1}$  se observa una banda ancha formada por la superposición de las bandas a  $1419 \text{ cm}^{-1}$  y a  $1430 \text{ cm}^{-1}$ . Referencias: I: intenso; M: medio; D: débil;  $\nu$ : estiramiento;  $\delta$ : torsión; s: simétrico; as: asimétrico.

El espectro UV-Vis fue medido en un espectrofotómetro de arreglo de diodos HP 8453A utilizando una celda de cuarzo hermética de 1 cm de paso óptico. Presentó tres bandas en la región del visible a 421 nm, 569 nm y 880 nm.

### 2.1.7 $\text{Ru}_2(\mu\text{-3,4,5-(C}_2\text{H}_5\text{O)}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2)_4\text{Cl}$

Se calentó a reflujo, en atmósfera de nitrógeno, una solución de 20 ml de etanol, 124 mg de  $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_4\text{Cl}^1$  y 300 mg de ácido 3,4,5- tri(etiloxi)benzoico (30% exceso). A medida que ocurría la reacción se observó la formación de un precipitado marrón oscuro. Luego de 3 horas se decantó el sólido obtenido: el complejo buscado, impurificado con ácido alcóxibenzoico libre. Para purificarlo, se lo disolvió en  $\text{CHCl}_3$ , se agregó etanol (el complejo comienza a precipitar) y se calentó la solución hasta evaporación del  $\text{CHCl}_3$ . En esas condiciones, el complejo precipitó completamente y se decantó el sobrenadante. Este



proceso se repitió hasta que no se observaron restos de ácido libre en el sólido por espectroscopía IR. El compuesto obtenido resultó soluble en cloroformo, tolueno y acetona, soluble en caliente en etanol y metanol, poco soluble en éter etílico e insoluble en agua. Fue caracterizado por análisis elemental y espectroscopía vibracional.

Análisis elemental (C y H) para  $\text{Ru}_2\text{C}_{52}\text{H}_{68}\text{O}_{20}\text{Cl}$ . *Calculado*, C: 49,9 %; H: 5,5 %. *Encontrado*, C: 50,4 %; H: 5,5 %.

El espectro IR se midió en forma de pastilla de KBr sólido y presentó bandas características de los carboxilatos de rutenio, Tabla 2.6.

**Tabla 2.6** Señales más características del espectro vibracional de los compuestos  $\text{Ru}_2(\mu\text{-}3,4,5\text{-(C}_2\text{H}_5\text{O)}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2)_4\text{Cl}$ .

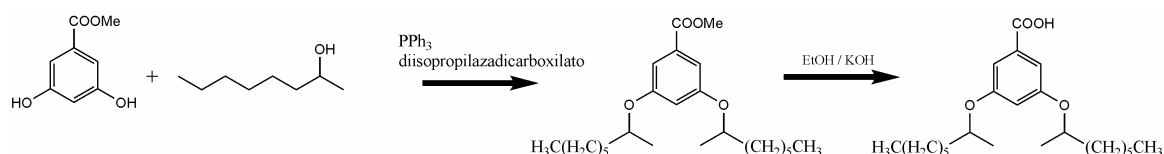
Frec. ( $\text{cm}^{-1}$ ) (Intensidad)	Asignación tentativa <sup>6</sup>
2979(M), 2932(M), 2886(D)	$\nu(\text{CH}_3, \text{as})$ , $\nu(\text{CH}_2, \text{as})$ , $\nu(\text{CH}_2, \text{s})$
1587(M), 1359(I)	$\nu(\text{CO}_2, \text{as})$ , $\nu(\text{CO}_2, \text{s})$
1411(I)	$\nu(\text{C}=\text{C})$ (estiramiento sim. del anillo aromático)
1456(I), 1381(I)	$(\delta(\text{CH}_2, \text{as}), \delta(\text{CH}_3, \text{as}))$ y $(\delta(\text{CH}_3, \text{s}))$

Al enfriar lentamente una solución concentrada de  $\text{Ru}_2(\mu\text{-}3,4,5\text{-(C}_2\text{H}_5\text{O)}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2)_4\text{Cl}$  en metanol se obtuvieron cristales adecuados para un análisis de rayos X. La estructura cristalina se resolvió por difracción de rayos X en colaboración con el Dr. Ricardo Baggio (Comisión Nacional de Energía Atómica – CNEA). Se utilizó un difractómetro Bruker-Smart CCD a 293 K equipado con una fuente de rayos X de Mo (Mo  $\text{K}\alpha$ ,  $\lambda=0,71073 \text{ \AA}$ ). El resto de los detalles sobre colección y refinamiento de datos se dan junto con los parámetros estructurales en el Anexo B.

## 2.1.8 Ácido 3,5-di(1-metilheptoxi)benzoico

El ácido 3,5-di(1-metilheptoxi)benzoico se sintetizó por saponificación del correspondiente éster metílico (la función carboxilo debe estar protegida en las etapas previas de síntesis), el cual a su vez se obtuvo mediante la reacción de Mitsunobu<sup>10,11</sup> que involucra la reacción directa entre el éster fenólico y 2-octanol en presencia de diisopropilazadicarboxilato y

trifenilfosfina. El esquema 2.1 resume la secuencia de reacciones utilizadas y se describen luego los detalles experimentales para cada una de estas etapas.



**Esquema 2.1** Esquema de síntesis del ácido 3,5-di(1-metilheptoxi)benzoico vía la reacción de Mitsunobu.

### *Síntesis del éster: 3,5-di(1-metilheptoxi)benzoato de metilo*

Se colocaron 0,97 g de 3,5-di(hidroxi)benzoato de metilo, 1,65 g de (S)-2-octanol, 3,33 g de trifenilfosfina y 50 ml de THF anhidro en baño de hielo y se purgó con Ar. Se agregó 3 ml de diisopropilazadicarboxilato y se dejó llegar a temperatura ambiente. Luego se agitó a 67°C durante 3 días y se purificó el compuesto por cromatografía en columna de sílica gel (Rendimiento: 80%). El aceite obtenido se caracterizó por  $^1H$ -RMN (Tabla 2.7).

**Tabla 2.7** Señales del espectro  $^1H$ -RMN para 3,5-( $CH_3(CH_2)_5CH(CH_3)O$ ) $_2C_6H_3CO_2CH_3$ .

$\delta$ (ppm)	I	m	$\delta_c$ (ppm)	Asignación
7,14	2H	d	7,08	H2 y H6 aromáticos
6,61	1H	t	6,55	H4 aromático
4,40	2H	dt	4,51	CH $\alpha$ al grupo éter
1,71	4H	m	1,65	CH <sub>2</sub> $\beta$ al grupo éter
1,40	6H	m	1,31-1,38	CH <sub>3</sub> $\beta$ al grupo éter
1,27	16H	m	1,25-1,33	Otros grupos CH <sub>2</sub>
0,90	6H	t	0,86-0,91	CH <sub>3</sub>

Ref: d: doblete; t: triplete; dt: doble triplete; m: multiplete;  $\delta_m$ : desp. medido;  $\delta_c$ : desp. calculado.

### Síntesis del ácido 3,5-di(1-metilheptoxi)benzoico

El éster se saponificó agregando 3-4 equivalentes de KOH en 50 ml de etanol a reflujo durante 4-5 horas con burbujeo de N<sub>2</sub> (g). Una vez concluida la reacción se dejó enfriar y se agregaron 60 ml de agua. La solución se acidificó con ácido clorhídrico 10 % y se extrajo el compuesto de la fase acuosa con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La fase orgánica se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se evaporó el solvente en rotavap. El producto obtenido se purificó mediante cromatografía en columna de sílica gel con un gradiente de elución ciclohexano:éter etílico hasta un 25 %. Al evaporar el solvente se obtuvo un líquido incoloro muy levemente amarillo con un rendimiento del 96%. El aceite obtenido fue caracterizado por espectroscopía vibracional (film entre dos monocristales de NaCl, Tabla 2.8) y <sup>1</sup>H-RMN (Tabla 2.9).

**Tabla 2.8** Señales más características del espectro IR para 3,5-CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>COOH.

Frec. (cm <sup>-1</sup> ) (Intensidad)	Asignación tentativa <sup>6</sup>
3450(M)	v(O-H)
2957(M), 2931(I), 2858(I)	v(CH <sub>3</sub> ,as), v(CH <sub>2</sub> ,as), v(CH <sub>2</sub> ,s)
1693(I)	v(C=O)
1592(M)	v(C=C) (deformaciones del anillo aromático)
1464(M), 1449 (M), 1378(D)	δ(CH <sub>2</sub> ,as), δ(CH <sub>3</sub> ,as) y δ(CH <sub>3</sub> ,s)
1448(I), 1339(M)	δ (C-H) (aromáticos en el plano)
1414 (M)	δ(CH <sub>2</sub> ,as) (α al grupo éter)
1299(I)	v(C-OH)
729(M)	δ(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> (rocking)

Ref: I: intensa; M: media; D: débil; v: estiramiento; δ: torsión; s: simétrico; as: asimétrico

**Tabla 2.9.** Señales del espectro  $^1\text{H}$ -RMN.

$\delta_m$ (ppm)	Integ.	m	$\delta_c$ (ppm)	Asignación
7,20	2H	d	7,22	H2 y H6 aromáticos
6,65	1H	t	6,61	H4 aromático
4,39	2H	t	4,51	CH $\alpha$ al grupo éter
1,66	4H	m	1,7	CH <sub>2</sub> $\beta$ al grupo éter
1,36	6H	m	1,31-1,38	CH <sub>3</sub> $\beta$ al grupo éter
1,27	16H	m	1,25-1,33	Otros grupos CH <sub>2</sub>
0,90	6H	t	0,86-0,91	CH <sub>3</sub>

Ref: d: doblete; t: triplete; dt: doble triplete; m: multiplete;  $\delta_m$ : desplazamiento medido;  $\delta_c$ : desplazamiento calculado.

Al comparar el  $^1\text{H}$ -RMN del ácido con el del éster se observa, como es de esperar, un corrimiento del espectro hacia campo bajo (H más desprotegidos).

### 2.1.9 $\text{Ru}_2(\mu\text{-}3,5\text{-(CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH(CH}_3\text{)O)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2)_4\text{Cl}$

Se calentó a reflujo durante 3 horas, en atmósfera de nitrógeno, una solución conteniendo 77 mg de  $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{C(CH}_2)_2\text{CH}_3)_4\text{Cl}$  y 300 mg del ácido sintetizado en la etapa anterior en etanol. Luego se evaporó el solvente obteniéndose una pasta marrón rojiza formada por el compuesto y un exceso de ácido alcoxibenzoico. Para purificar el compuesto, se agregaron 30 ml de MeOH en caliente hasta disolución, se enfrió en el freezer ( $\sim -30^\circ\text{C}$ ) y precipitó un sólido marrón rojizo que se filtró en frío y se redisolvió en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Se evaporó el solvente en rotavap y se repitió el proceso hasta que no se observaron restos de ácido libre en el sólido. Se secó en estufa de vacío a  $70^\circ\text{C}$  durante 5 horas. El compuesto fue caracterizado por análisis elemental y espectroscopía vibracional.

Análisis elemental (C y H) para  $\text{Ru}_2\text{C}_{92}\text{H}_{148}\text{O}_{16}\text{Cl}$ . *Calculado*, C: 63,2 %; H: 8,5 %. *Encontrado*, C: 63,0 %; H: 8,6 %.

El espectro IR se midió en forma de pastilla de KBr sólido y presentó bandas características de los carboxilatos de rutenio, Tabla 2.10.

**Tabla 2.10.** Señales más características del espectro IR para  $\text{Ru}_2(\mu\text{-}3,5\text{-(CH}_3\text{(CH}_2)_5\text{CH(CH}_3\text{)O)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2)_4\text{Cl}$ .

Frec. ( $\text{cm}^{-1}$ ) (intensidad)	Asignación tentativa <sup>6</sup>
2957(M), 2930(I), 2856(M)	$\nu(\text{CH}_3, \text{as})$ , $\nu(\text{CH}_2, \text{as})$ , $\nu(\text{CH}_2, \text{s})$
1599(D), 1400(I)	$\nu(\text{CO}_2, \text{as})$ , $\nu(\text{CO}_2, \text{s})$
1592(M)	$\nu(\text{C}=\text{C})$ (estiramiento sim. del anillo aromático)
1468(I) y 1478(I)	$(\delta(\text{CH}_2, \text{as}), \delta(\text{CH}_3, \text{as}))$ y $(\delta(\text{CH}_3, \text{s}))$

Ref: I: intensa; M: media; D: débil;  $\nu$ : estiramiento;  $\delta$ : torsión; s: simétrico; as: asimétrico

La calorimetría diferencia de barrido (DSC) es una técnica que permite determinar parámetros termodinámicos (temperatura y entalpía de transición) asociados a transiciones o reacomodamiento de fases, descomposiciones, deshidrataciones, y cualquier otro fenómeno que tenga asociado un cambio de energía interna. Los estudios se llevaron a cabo en un equipo Shimadzu DSC-50 (Grupo de CL, INQUIMAE, DQIAQF, FCEN, UBA) a una velocidad de 5 °C/min, bajo flujo de nitrógeno de 30 ml/min, utilizando 2 mg de muestra, aproximadamente, ubicada en una cápsula de aluminio sellada (sección 6.3.2).

Las observaciones al microscopio con luz polarizada (MOLP) permiten detectar transiciones de fase y, eventualmente, proponer de qué tipo de fase se trata en base a la textura. Dichas observaciones se llevaron a cabo en un microscopio Leitz DMRX (INQUIMAE) equipado con una platina calentadora Leitz 1.350, que permite trabajar bajo atmósfera controlada (en todos los casos se trabajó bajo corriente de nitrógeno). La muestra, contenida entre dos vidrios, se colocó entre dos polarizadores lineales cruzados a 90°. El microscopio está equipado además con facilidades fotográficas que permitieron grabar las imágenes presentadas en este trabajo (sección 6.3.2).

La difracción de rayos X sobre muestras con polidominios a temperatura variable permite, en la mayor parte de los casos, obtener datos acerca de la estructura de las fases CL. Estas medidas se realizaron en colaboración con el Dr. Bertrand Donnio (Institut de Physique et Chimie des Materiaux de Strasbourg – IPCMS) mediante un equipo consistente en una cámara de Guinier (selecciona la línea  $\text{Cu K}\alpha_1$ ) y detección fotográfica que mide periodicidades de hasta 90 Å. La temperatura fue controlada a 200°C y la muestra fue

contenida en un capilar de Lindemann de 1 mm de diámetro por aproximadamente 1,5-2 cm (sección 6.3.2).

## 2.2 Magnetismo molecular

El comportamiento magnético de un compuesto, variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura, está determinado principalmente por su estructura electrónica. Por lo tanto, el estudio de las propiedades magnéticas de un compuesto puede dar información acerca de algunas características electrónicas tales como el número de electrones desapareados o la existencia de interacciones intra o intermoleculares.

Cuando existen interacciones de intercambio entre los momentos magnéticos de las moléculas, los momentos magnéticos individuales dejan de ser independientes. En presencia de un campo magnético externo aparece, por debajo de cierta temperatura característica, un efecto cooperativo que conduce a un alineamiento de los spines moleculares a escala macroscópica. Si los spines se alinean paralelos entre sí la muestra es ferromagnética, en caso contrario es antiferromagnética<sup>12</sup>.

La metodología más adecuada para abordar estos sistemas es a través del formalismo del hamiltoniano de spin<sup>13</sup>. El mismo consiste en representar al sistema como spines portadores de momento angular y por lo tanto gobernados por el álgebra de momentos angulares desarrollado bajo los postulados de la mecánica cuántica.

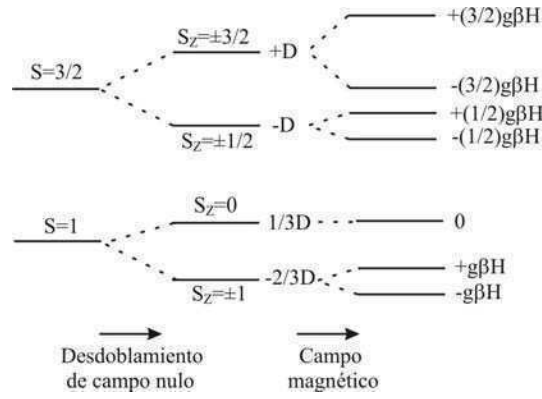
En ausencia de momento angular del estado fundamental, el hamiltoniano de spin que describe un centro de spin  $S$ , está dado por la expresión (2.1) siendo  $\vec{g}$  un tensor que contiene información sobre la estructura electrónica del sistema en estudio<sup>12</sup>.

$$\hat{H} = \beta \vec{g} \hat{S} \vec{H} + \hat{S} \vec{D} \hat{S} \quad (2.1)$$

Si se supone que los tensores  $\vec{g}$  y  $\vec{D}$  son colineales, la ecuación (2.1) se puede reescribir como la expresión (2.2).

$$\hat{H} = \beta g_u \hat{S}_u H_u + D(\hat{S}_z^2 - S(S+1)) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad (2.2)$$

El primer término representa el efecto Zeeman y depende de la orientación (notada mediante el índice  $u$ ) y magnitud del campo aplicado. Este término es el responsable de romper la degeneración existente en ausencia de campo magnético de  $(2S+1)$  estados, conocida como multiplicidad de spin. Los otros términos, independientes del campo magnético externo, representan el desdoblamiento de campo nulo, conocido como ZFS (*Zero field splitting*). El mismo tiene su origen en la interacción del estado fundamental de spin con los estados excitados a través del acoplamiento spin-órbita y posee una componente axial,  $D$  y una rómbica  $E$ . Estos parámetros son nulos para un sistema con  $S=1/2$ . El efecto del ZFS es romper la degeneración existente dentro del multiplete de spin en ausencia de campo magnético<sup>12</sup> y se muestra en la Figura 2.1 para compuestos con  $S=1$  o  $3/2$  en el caso de distorsión axial.



**Figura 2.1.** Efecto del desdoblamiento de campo nulo sobre los sistemas de  $S=1$  y  $3/2$  con anisotropía axial.

En un compuesto polinuclear, pueden existir interacciones entre los centros portadores de spin que modifiquen el momento magnético total. Por lo tanto, es necesario modificar el hamiltoniano de spin para dar cuenta de la posible interacción magnética entre ellos a través de la inclusión de un término de acoplamiento de intercambio isotrópico, expresión (2.3).

$$\hat{H} = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2 \quad (2.3)$$

Este hamiltoniano es conocido como hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-van Vleck<sup>14</sup>.  $J$  es un escalar y representa la magnitud del acoplamiento entre los centros de spin.

Una vez establecido el hamiltoniano de spin que describe adecuadamente el sistema, es necesario vincular el mismo a la medida experimental de la susceptibilidad magnética.

Cuando una muestra es perturbada por un campo magnético externo, su magnetización está relacionada con la variación de la energía según la expresión (2.4).

$$M = -\partial E / \partial H \quad (2.4)$$

En términos de la mecánica cuántica, se puede definir una magnetización microscópica  $\mu_n$  como:

$$\mu_n = -\partial E_n / \partial H \quad (2.5)$$

La magnetización molar macroscópica,  $M$ , surge de la suma de las magnetizaciones microscópicas pesadas estadísticamente por el factor poblacional de Boltzmann, expresión (2.6), donde  $N$  es el número de Avogadro,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura y  $E_n$  la energía de cada uno de los estados microscópicos que componen el sistema

$$M = \frac{N \sum_n (-\partial E_n / \partial H) \exp(-E_n / kT)}{\sum_n \exp(-E_n / kT)} \quad (2.6)$$

Cuando el campo magnético  $H$  aplicado es pequeño, que es la situación más frecuente, la susceptibilidad magnética es independiente del mismo y viene dada por la expresión (2.7).

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.7)$$

Por lo tanto, una vez conocida la magnetización macroscópica, se obtiene la susceptibilidad simplemente dividiendo por la magnitud del campo magnético aplicado. Habitualmente, las medidas magnéticas entregan como dato final el valor de la magnetización.

Es importante remarcar que la susceptibilidad que se obtiene a partir de la diagonalización del hamiltoniano de spin es sólo de origen paramagnético. Por este motivo los datos experimentales deben ser corregidos para descontar de los mismos las contribuciones diamagnéticas<sup>12</sup>. La susceptibilidad diamagnética (siempre negativa y pequeña) se puede



calcular a través de la ley de Pascal (2.8), donde  $\chi_i$  es la susceptibilidad diamagnética del átomo  $i$ ,  $n$  el número de átomos de tipo  $i$  en la molécula y  $\gamma_i$  es una corrección constitutiva. Los valores de  $\chi_i$  y  $\gamma_i$  se encuentran tabulados<sup>12,15</sup>.

$$\chi_{dia} = \sum n_i (\chi_i + \gamma_i) \quad (2.8)$$

Los valores de  $E_n$  que describen el sistema se obtienen de la diagonalización del hamiltoniano de spin. Es habitual la utilización de la aproximación de Van Vleck<sup>12</sup>, que consiste en expandir el valor de  $E_n$  como serie de potencias en el campo aplicado  $H$  hasta segundo orden. Esto simplifica la expresión final para la magnetización permitiendo obtener expresiones analíticas para la misma.

En el caso del complejo hexanuclear de cobre, sin embargo, se ha diagonalizado el hamiltoniano de spin (ver capítulo 4) y utilizado la expresión completa de la magnetización como función de las energías para la obtención de los valores de susceptibilidad simuladas. La curva experimental de susceptibilidad magnética fue ajustada por variación de los parámetros del hamiltoniano de spin, los cuales describen la naturaleza de la interacción magnética entre los centros.

Para el ajuste satisfactorio de las curvas, especialmente en la zona de alta temperatura, es necesario incorporar un término a la susceptibilidad magnética, independiente de la temperatura, conocido como TIP (temperature independent paramagnetism). El mismo tiene su origen en la mezcla de estados excitados en el estado fundamental a través del acoplamiento spin-órbita a segundo orden<sup>12</sup>.

El cálculo de las susceptibilidades para cada temperatura que implica la diagonalización del hamiltoniano correspondiente, el cálculo de las derivadas de las energías obtenidas y de los factores de Boltzmann se llevaron a cabo utilizando un programa *ad-hoc* desarrollado con el paquete comercial MatLab 7.0 R14 por el Dr. Leonardo Slep. Este programa *ad-hoc*, posee una rutina general válida para cualquier sistema de spines sin momento angular orbital. Los ajustes se realizaron utilizando un algoritmo Simplex contenido en el paquete MatLab 7.0 R14, de forma de minimizar la suma de los cuadrados de la diferencia entre las curvas experimentales y las simuladas.

## 2.3 Métodos basados en mecánica cuántica (MC)

La mecánica cuántica describe el estado de un sistema a través de una función de onda  $\Psi(r_1, \dots, r_n, t)$  que depende de las coordenadas de las partículas y del tiempo y contiene toda la información del sistema<sup>16,17</sup>. Esta función se obtiene resolviendo la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo que, para un sistema de  $n$  partículas, se representa por la expresión (2.9) donde  $m_i$  es la masa de la partícula  $i$  y  $V(r_1, \dots, r_n, t)$  es la función de energía potencial del sistema.

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(r_1, \dots, r_n, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{\nabla_1^2}{m_1} + \dots + \frac{\nabla_n^2}{m_n} \right) \Psi(r_1, \dots, r_n, t) + V(r_1, \dots, r_n, t) \Psi(r_1, \dots, r_n, t) \quad (2.9)$$

Cuando la función de energía potencial es independiente del tiempo, es posible separar la función de onda en una parte espacial y una temporal  $\Psi(r_1, \dots, r_n, t) = \psi(r_1, \dots, r_n)T(t)$  y la ecuación (2.9) puede reescribirse en su versión independiente del tiempo (2.10) donde  $E$  es la energía asociada a los estados estacionarios  $\psi$  del sistema y  $\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano definido por la expresión (2.11).

$$\hat{H}\psi(r_1, \dots, r_n) = E\psi(r_1, \dots, r_n) \quad (2.10)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{\nabla_1^2}{m_1} + \dots + \frac{\nabla_n^2}{m_n} \right) + V(r_1, \dots, r_n) \quad (2.11)$$

De esta manera, la ecuación de Schrödinger queda descrita por una ecuación de autovalores ( $E$ ) y autovectores ( $\psi$ ).

### 2.3.1 Aproximación de Born-Oppenheimer

El operador Hamiltoniano, como se observa en la ecuación (2.11), está compuesto por dos partes que reflejan las contribuciones de la energía cinética y la energía potencial a la energía total del sistema. Para el caso de  $N$  electrones y  $M$  núcleos,  $\hat{H}$  puede escribirse en unidades atómicas como<sup>17</sup>:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \quad (2.12)$$

El primer término corresponde a la energía cinética de cada uno de los  $N$  electrones, el segundo término corresponde a la energía cinética de los  $M$  núcleos y el tercer término corresponde a la atracción coulombica entre electrones y núcleos. El cuarto término corresponde a la repulsión entre electrones y el quinto y último término corresponde a la repulsión entre núcleos.

La ecuación de Schrödinger (2.10) puede ser resuelta de manera exacta sólo para unos pocos problemas sencillos como la partícula en una caja y el oscilador armónico entre otros. Para problemas más complejos es necesario utilizar aproximaciones, siendo la más utilizada la de Born-Oppenheimer<sup>16</sup>. Dado que la masa de los núcleos es mucho mayor a la masa de los electrones, los primeros se mueven más lentamente. Por ello, es posible considerar que el movimiento electrónico se produce a coordenadas nucleares constantes.

De esta manera, la función de onda se transforma en una función que depende de las posiciones de los núcleos sólo en forma paramétrica y el Hamiltoniano se transforma en

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{H}_{nuc}.$$

La aproximación de Born-Oppenheimer permite reducir la dificultad del problema. Sin embargo, el Hamiltoniano aún contiene el término de repulsión entre electrones que hace que el problema sea irresoluble en forma exacta para más de dos electrones. Por lo tanto, es necesario hacer aún más aproximaciones que definirán el grado de complejidad del método utilizado. Las tres aproximaciones más importantes son los métodos *ab initio*, los métodos semiempíricos y los métodos basados en la teoría del funcional de la densidad. Este último método fue el elegido en este trabajo de tesis y se describe a continuación.

### 2.3.2 Teoría del funcional de la densidad (DFT)

En la teoría Hartree-Fock (HF) la función de onda multielectrónica está expresada a través de un determinante de Slater que se construye a partir de un set de  $N$  funciones de onda unielectrónicas, donde  $N$  es el número de electrones en la molécula. DFT también considera funciones unielectrónicas pero, en lugar de calcular la función de onda molecular, sólo intenta calcular la densidad de probabilidad electrónica molecular  $\rho(r)$  y calcula la

energía electrónica molecular a partir de la misma<sup>18</sup>. En 1964, Hohenberg y Kohn<sup>19</sup> probaron que la función de onda (2.13), la energía molecular del estado fundamental (2.14) y todas las demás propiedades electrónicas están determinadas unívocamente por la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental, una función de sólo tres variables. En otras palabras, la función de onda es un funcional de la densidad electrónica y la relación entre ellas es unívoca.

$$\rho(r) = N \int \dots \int dr_2 dr_N |\psi(r_1, \dots, r_N)|^2 \quad (2.13)$$

$$E_e[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + V_{eN}[\rho(r)] \quad (2.14)$$

En DFT, la energía funcional se escribe como la suma de tres términos (2.14) donde  $T$  es la energía cinética de los electrones,  $V_{ee}$  es la energía potencial entre electrones y  $V_{eN}$  es la energía potencial entre electrones y núcleos.

Hohenberg y Kohn demostraron a su vez que el mínimo valor para la energía se alcanza con la densidad electrónica exacta para el estado fundamental. Esto permite, al igual que en el método HF, utilizar un enfoque variacional para resolver las ecuaciones.

Finalmente, Kohn y Sham<sup>20</sup> propusieron en 1965 una aproximación que permite resolver el teorema de Hohenberg-Kohn para un sistema de referencia compuesto por un set de electrones no interactuantes. La dificultad con la ecuación (2.14) es que, si bien  $V_{eN}[\rho(r)]$  se conoce, los funcionales  $T[\rho(r)]$  y  $V_{ee}[\rho(r)]$  son desconocidos. Kohn y Sham sugirieron que estos últimos pueden ser aproximados por la suma de tres términos (2.15):

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] = E_{KE}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (2.15)$$

donde  $E_{KE}[\rho(r)]$  es la energía cinética,  $E_H[\rho(r)]$  es la energía coulombica entre electrones y  $E_{XC}[\rho(r)]$  incluye las contribuciones de intercambio y correlación. El primer término de la ecuación (2.15) está definido como la energía cinética de un sistema de electrones no interactuantes con la misma densidad  $\rho(r)$  que el sistema real (2.16). El segundo término es usualmente llamado energía electrostática de Hartree (2.17).

$$E_{KE}[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \psi_i(r) \left( -\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i(r) dr \quad (2.16)$$

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (2.17)$$

Finalmente, si se combinan estas dos últimas expresiones y se incluye la interacción electrón-núcleo, se llega a la expresión para la energía de un sistema de N electrones dentro del esquema de Kohn-Sham (2.18).

$$\begin{aligned} E[\rho(r)] = & \sum_{i=1}^N \psi_i(r) \left( -\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho(r)] \\ & - \sum_{A=1}^M \int \frac{Z_A}{|r - R_A|} \rho(r) dr \end{aligned} \quad (2.18)$$

El término  $E_{xc}[\rho(r)]$  contiene no sólo la contribución debida al intercambio y correlación sino también incluye la diferencia entre la verdadera energía cinética del sistema y  $E_{KE}[\rho(r)]$ . La exactitud de DFT depende de la calidad de la aproximación de este término.

El Hamiltoniano del sistema de referencia no contiene, por definición, término de interacción electrónica. Por lo tanto, sólo contiene integrales de un electrón y puede escribirse como suma de N Hamiltonianos monoelectrónicos  $\hat{h}_{KS}$ . Dado que en el sistema de referencia los electrones no interactúan entre sí, la autofunción  $\psi_R$  del hamiltoniano de referencia  $\hat{H}_R$  puede ser expresada por un determinante de Slater y la densidad electrónica toma la forma de la expresión (2.19) donde  $\chi_i^{KS}$  son denominados orbitales de Kohn-Sham.

$$\rho(r) = \rho_R(r) = \sum_{i=1}^N \left| \chi_i^{KS} \right|^2 \quad (2.19)$$

Usando el teorema variacional, la minimización de la energía total respecto de la densidad, bajo la condición de normalización, permite hallar estos orbitales. Las ecuaciones unielectrónicas a resolver son de la forma (2.20) donde  $\epsilon_i^{KS}$  son las energías orbitalarias y

$V_{xc}$  es el funcional de intercambio y correlación, relacionado con la energía de intercambio y correlación a través de la expresión (2.21).

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{xc}[r_1] \right] \chi_i^{KS}(r_1) = \varepsilon_i^{KS} \chi_i^{KS}(r_1) \quad (2.20)$$

$$V_{xc}[r] = \left( \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial [\rho(r)]} \right) \quad (2.21)$$

Los orbitales de Kohn-Sham pueden ser expresados como combinación lineal de funciones base, lo que conduce a un conjunto de ecuaciones del tipo Roothaan-Hall, que pueden ser expresadas en forma matricial. De la misma manera que en HF, este sistema se resuelve de manera autoconsistente en forma iterativa.

La elección del funcional de intercambio y correlación es clave para el éxito de DFT. Los diferentes funcionales se clasifican en función del modo en que tratan las componentes de correlación e intercambio. Los primeros funcionales desarrollados fueron llamados aproximación local de la densidad (*Local density approximation* LDA)<sup>21</sup>; en ellos se asume que los efectos de correlación e intercambio son puramente locales. Para moléculas de capa abierta, la aproximación de densidad de spin local (LSDA) da mejores resultados que la LDA<sup>16</sup>. La siguiente generación de funcionales incluye correcciones del gradiente, por lo que se conocen como GGA (*Generalized Gradient Approximation*)<sup>22,23</sup>. Existen otros funcionales que incorporan parte del intercambio exacto proveniente de HF<sup>24,25</sup>. Estos funcionales se denominan híbridos; el funcional B3LYP utilizado en este trabajo de tesis pertenece a esta familia y está definido por la ecuación (2.22).

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a_0)E_X^{LSDA} + a_0 E_X^{HF} + a_x E_X^{B88} + a_c E_C^{LYP} + (1-a_c)E_C^{VWN} \quad (2.22)$$

Como se observa en esta expresión, este funcional incorpora el funcional de correlación LSDA, el funcional de intercambio exacto de HF, el funcional de intercambio de gradiente de Becke de 1988<sup>23</sup>, el funcional del correlación de gradiente corregido de Lee-Yang-Parr (LYP)<sup>26</sup> y la expresión Vosko-Wilk-Nusair (VWN)<sup>21</sup> para el funcional de correlación LSDA. El 3 indica un funcional de tres parámetros:  $a_0 = 0,20$ ;  $a_x = 0,72$ ;  $a_c = 0,81$ .

### 2.3.3 DFT con polarización de spin

Es la generalización de DFT que permite diferentes orbitales para electrones con diferentes spines<sup>18</sup>. En esta extensión se trata separadamente la densidad electrónica debida a los electrones de spin  $\alpha$ ,  $\rho^\alpha(r)$ , y la densidad electrónica debida a los electrones de spin  $\beta$ ,  $\rho^\beta(r)$ . El funcional de intercambio y correlación se convierte en un funcional de estas dos cantidades lo que resulta en ecuaciones de Kohn-Sham separadas para los orbitales de spin  $\alpha$  y orbitales de spin  $\beta$  (2.23) donde  $\sigma = \alpha, \beta$ .

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{xc}[r_1, \sigma] \right] \chi_i^{KS, \sigma}(r_1) = \epsilon_i^{KS, \sigma} \chi_i^{KS, \sigma}(r_1) \quad (2.23)$$

### 2.3.4 DFT dependiente del tiempo (TDDFT)

La teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT) es una extensión de DFT para tratar sistemas excitados o para tratar sistemas sometidos a potenciales dependientes del tiempo formulada por Runge y Gross en 1984<sup>27</sup>. Análogamente a DFT, establece que hay una relación unívoca entre la densidad dependiente del tiempo  $\rho(r, t)$  y la función de onda dependiente del tiempo. Luego deriva el potencial efectivo  $v_s[\rho](r, t)$  para un sistema de referencia no interactuante con la misma densidad que el sistema original. La construcción de este sistema es más compleja que en el caso de DFT ya que este potencial efectivo dependiente del tiempo depende para un instante dado de los valores previos de la densidad.

La densidad dependiente del tiempo puede obtenerse a partir de las ecuaciones de Kohn-Sham dependientes del tiempo (2.24) como la suma de los cuadrados de los orbitales de KS no interactuantes (2.25).

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s[\rho](r, t) \right) \phi_i(r, t) = i \frac{\partial \phi_i(r, t)}{\partial t} \quad (2.24)$$

$$\rho(r, t) = \rho_s(r, t) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r, t)|^2 \quad (2.25)$$

El potencial efectivo  $v_s[\rho](r,t)$  puede descomponerse en los términos de la expresión (2.26) donde  $v_{ext}(r,t)$  es el campo externo que puede incluir una componente dependiente del tiempo, el segundo término es la interacción coulombica dependiente del tiempo y  $v_{xc}(r,t)$  es el potencial de intercambio y correlación, la parte desconocida del potencial que debe ser aproximada.

$$v_s[\rho](r,t) = v_{ext}(r,t) + \int \frac{\rho(r',t)dr'}{|r-r'|} + v_{xc}(r,t) \quad (2.26)$$

A pesar de que la densidad electrónica dependiente del tiempo contiene mucha información útil, es difícil y costosa de calcular. Dado que no es necesaria para el cálculo de propiedades básicas, la mayoría de las aplicaciones usan una aproximación de respuesta lineal para obtener los cambios de primer orden en la densidad electrónica debida a una perturbación dependiente del tiempo<sup>28</sup>.

La aproximación más utilizada para  $v_{xc}(r,t)$  es la aproximación adiabática<sup>29</sup> (2.27) donde el funcional desconocido  $A_{xc}$  de  $\rho(r,t)$  es aproximado por el funcional de intercambio y correlación de la teoría de Kohn-Sham independiente del tiempo que es función de  $\rho_t(r)$  para un tiempo fijo.

$$v_{xc}[\rho](r,t) = \frac{\partial A_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r,t)} \approx \frac{\partial E_{xc}[\rho_t]}{\partial \rho_t(r)} = v_{xc}[\rho_t](r) \quad (2.27)$$

En el presente trabajo, se utilizó 'TDDFT' para estudiar las transiciones electrónicas en los compuestos de interés y simular los correspondientes espectros UV-Vis. De esta manera se facilita la asignación de los espectros obtenidos experimentalmente.

### 2.3.5 Modos normales de vibración

La optimización de la geometría de una molécula da una estimación de la energía electrónica evaluada en un mínimo local. Sin embargo, los núcleos de una molécula vibran en torno a sus posiciones de equilibrio, por lo que es necesario incluir la energía vibracional molecular del punto cero (ZPE) si se desea obtener un valor mecanocuántico preciso<sup>16</sup>. Bajo la aproximación del oscilador armónico, la energía vibracional de una molécula con N átomos es la suma sobre los 3N-6 (o 3N-5 en el caso de moléculas lineales) modos



normales de vibración (2.22), donde  $\nu_k$  es la  $k$ -ésima frecuencia vibracional armónica y  $v_k$  es el número cuántico vibracional correspondiente al modo  $k$ .

$$E_{vib} \approx \sum_{k=1}^{3N-6} \left( v_k + \frac{1}{2} \right) h\nu_k \quad (2.22)$$

En el estado vibracional fundamental para cada uno de los modos la  $E_{ZPE}$  equivale a:

$$E_{ZPE} \approx \sum_{k=1}^{3N-6} \frac{1}{2} h\nu_k \quad (2.23)$$

Para obtener las frecuencias vibracionales armónicas, primero debe resolverse la ecuación de Schrödinger electrónica, con el fin de encontrar la geometría de equilibrio de la molécula. Una vez obtenida la estructura, se calculan las derivadas segundas de la energía electrónica molecular  $U$  respecto a las  $3N$  coordenadas cartesianas nucleares. Se debe tener en cuenta que el sistema de coordenadas tiene su origen en el centro de masas de la molécula y las derivadas se evalúan en las coordenadas de equilibrio. Estas derivadas segundas se pueden evaluar analíticamente y se utilizan para construir la matriz Hessiana ponderada por la masa (2.24) donde  $i$  y  $j$  van de 1 a  $3N$  y  $m_i$  corresponde a la masa del átomo  $i$  con coordenadas  $X_i$ .

$$F_{ij} \equiv \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial X_i \partial X_j} \right)_e \quad (2.24)$$

Luego se resuelve el sistema de  $3N$  ecuaciones lineales (2.25) donde  $\delta_{ij}$  es el delta de Kronecker y  $\lambda_k$  y  $l_{jk}$  son parámetros asociados con las frecuencias y los autovectores correspondientes a los modos de vibración.

$$\sum_{j=1}^{3N} (F_{ij} - \delta_{ij} \lambda_k) l_{jk} = 0 \quad (2.25)$$

Para que el sistema tenga una solución no trivial, el determinante de los coeficientes (2.26) debe anularse:

$$\det(F_{ij} - \delta_{ij} \lambda_k) = 0 \quad (2.26)$$

Una vez obtenidas las 3N soluciones para  $\lambda_k$ , las frecuencias vibracionales se calculan a partir de la expresión (2.27). Los seis valores de  $\lambda_k$  nulos corresponden a los grados de libertad traslacionales y rotacionales de la molécula.

$$\nu_k = \frac{\sqrt{\lambda_k}}{2\pi} \quad (2.27)$$

Con los 3N-6 valores no nulos, se obtienen los correspondientes valores de  $I_{jk}$  utilizando la ecuación (2.26). En notación matricial, las ecuaciones (2.25) son de la forma:

$$\mathbf{F}\mathbf{L}^{(k)} = \lambda_k \mathbf{L}^{(k)} \quad (2.28)$$

donde  $\mathbf{L}_k$  es un vector columna con elementos  $I_{jk}$  y los valores  $\lambda_k$  son los autovalores de la matriz Hessiana.

### 2.3.6 Modelo del continuo polarizable (PCM)

Hasta aquí hemos tratado con la mecánica cuántica del estado estacionario de una molécula aislada. Las propiedades moleculares así calculadas son apropiadas para las moléculas en fase gaseosa que no se encuentren a alta presión.

La vía más común para calcular los efectos del solvente es usar un modelo de disolvente continuo donde la estructura del mismo se ignora y el solvente se modela como un dieléctrico continuo de extensión infinita<sup>16</sup>. Este dieléctrico se caracteriza por su constante dieléctrica cuyo valor surge de la constante dieléctrica experimental del solvente utilizado. La interacción entre una molécula de soluto y el solvente que la rodea se modela agregando un término  $\hat{V}_{int}$  al Hamiltoniano electrónico molecular. A su vez, se permite que cambien la función de onda electrónica y la densidad de la probabilidad electrónica de la molécula de soluto al pasar de fase gaseosa a la disolución, de forma que se alcance la autoconsistencia entre la distribución de carga del soluto y el campo de reacción del solvente. Estos modelos se denominan SCRF (*Self-Consistent Reaction Field*) y existen variadas versiones que difieren en la manera en que eligen el tamaño y la forma de la cavidad que contiene la molécula de soluto y en el cálculo de  $\hat{V}_{int}$ <sup>16</sup>.

En el modelo del continuo polarizable<sup>30</sup> (PCM), cada núcleo atómico de la molécula de soluto está rodeado por una esfera de radio 1,2 veces el radio de van der Waals del átomo. La región de la cavidad se toma como el volumen ocupado por esas esferas atómicas solapantes. Dado que la cavidad tiene una forma compleja, es necesario utilizar un método numérico para obtener el término de energía potencial de interacción soluto-solvente  $\hat{V}_{int}$ .

En el presente trabajo, se utilizó PCM para optimizar las estructuras de los complejos aniónicos  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{X}_2]^-$  (X=cloruro, bromuro e yoduro) en solución y luego simular los espectros electrónicos correspondientes utilizando TDDFT junto con PCM (sección 3.2). El solvente utilizado fue acetonitrilo, que presenta una constante dieléctrica de 36,64.

### 2.3.7 Broken Symmetry (BS)

El formalismo de *Broken Symmetry* desarrollado por Noodleman<sup>31–33</sup> consiste en obtener el valor de  $J$  para un par de centros de spin acoplados, a partir del cálculo de la energía de dos únicos determinantes de Slater utilizando métodos SCF. La principal ventaja de este método radica en la no utilización de determinantes correspondientes a configuraciones excitadas. El determinante que corresponde a la máxima multiplicidad o de alto spin (AS), posee un estado de spin bien definido. El segundo determinante corresponde al estado que se conoce como *Broken Symmetry* (BS), cuyo spin no está bien definido pero puede ser expandido en la base de los estados puros de spin<sup>34</sup> (2.29). La diferencia de energía entre estos dos estados está directamente vinculada a la magnitud de  $J$ .

$$\Psi(BS) = \sum_S C(S)\Psi(S) \quad (2.29)$$

El cálculo del estado de BS, se logra modificando el estado de spin de uno de los centros acoplados, manteniendo una simetría especular para la densidad de spin. Para ello, es necesario proveer una distribución de densidad de spin inicial que surge de intercambiar la ocupación de los orbitales  $\alpha$  y  $\beta$  para el sistema con spines alineados de manera de lograr una descripción adecuada del estado de BS.

Para los cálculos desarrollados en el presente trabajo de tesis, se utilizó la aproximación de Yamaguchi<sup>35</sup> que establece la expresión (2.30) para  $J$ .

$$J = -\frac{(E_{AS} - E_{BS})}{\langle S_{AS}^2 \rangle - \langle S_{BS}^2 \rangle} \quad (2.30)$$

Donde  $E_{AS}$  corresponde a la energía del estado de máxima multiplicidad y  $E_{BS}$  a la energía del estado de *Broken Symmetry*. La expresión que aparece en el denominador corresponde a la diferencia de los valores medios del operador  $S^2$ , tanto para el estado AS como el BS.

Para una molécula polielectrónica no es sencillo extraer los orbitales magnéticos de un cálculo con spin no restringido. Por ello, para visualizar los caminos de interacción entre los orbitales magnéticos y calcular el solapamiento entre los mismos, fue necesario realizar una transformación unitaria, la transformación de orbitales correspondientes (COT)<sup>36-38</sup>. La misma se llevó a cabo mediante un programa *ad-hoc* desarrollado en MatLab 7.0 R14 por el Dr. Leonardo Slep.

## 2.4 Métodos basados en mecánica clásica (MM)

En los métodos basados en la mecánica clásica, el movimiento de los electrones es ignorado y se calcula la energía del sistema como una función de las coordenadas nucleares únicamente. Para ello, necesitan considerar como válida la aproximación de Born-Oppenheimer. En estos métodos suele utilizarse el término campo de fuerza en lugar de función de energía potencial ya que se basan en el cálculo de las fuerzas que actúan sobre los átomos para calcular la dinámica del sistema<sup>18</sup>.

Las interacciones entre los núcleos son descriptas mediante dos tipos de términos: de enlace (estiramiento de enlace, flexión entre tres átomos que comparten un ángulo, rotación alrededor de un enlace) y de no-enlace (contribución electrostática, interacciones de van der Waals). Existen diferentes campos de fuerza clásicos los cuales se diferencian por la forma funcional del potencial y por los parámetros que utilizan. La forma particular de un campo de fuerza va a depender de la exactitud requerida y del objetivo para el que se lo esté utilizando. Los parámetros del campo de fuerza pueden provenir tanto de datos experimentales como teóricos pero es importante que tanto el campo como sus parámetros sean transferibles y no que describan únicamente un grupo de átomos en particular. De lo contrario, sería necesario construir un campo de fuerza para cada molécula diferente.

Para moléculas orgánicas, una opción es el campo de fuerza de valencia<sup>18</sup>, donde la energía de la molécula puede ser determinada en términos de las coordenadas internas, distancias de enlace, ángulos de enlace, ángulos dihedros y de las coordenadas cartesianas de los átomos. Algunos campos de fuerza están orientados hacia la simulación de fases condensadas, como es el caso del campo de fuerza AMBER<sup>39</sup>. Estos en general tienen una forma funcional simple con términos armónicos para los estiramientos y flexiones de enlace y un término Lennard-Jones para la interacción de Van der Waals (2.31).

$$V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{\text{enlaces}} \frac{k_i}{2} (l_i - l_{i,0})^2 + \sum_{\text{ángulos}} \frac{k_i'}{2} (\theta_i - \theta_{i,0})^2 + \sum_{\text{torsiones}} \frac{v_n}{2} (1 + \cos(n\omega - \gamma)) \quad (2.31)$$

$$+ \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left( \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \right)$$

Otros campos de fuerza como el MM4<sup>40-43</sup> están diseñados para determinar estructuras y frecuencias vibracionales. Por lo tanto, utilizan polinomios de orden alto para los estiramientos y flexiones de enlace y un potencial de Hill para la interacción de Van der Waals.

Además de decidir la forma del campo de fuerza, es necesario decidir si se van a considerar todos los átomos o si algunos átomos, usualmente los de hidrógeno, serán descartados. Estos últimos son tenidos en cuenta al aumentar el tamaño de los átomos a los cuales se encuentran unidos aumentando su radio de Van der Waals. Esta estrategia ahorra mucho tiempo computacional y puede llevarse más allá reemplazando grupos enteros de átomos por un sitio único como es el caso del modelo Lennard-Jones-Gay-Berne<sup>44,45</sup>. Sin embargo, el resultado es una representación más pobre de los efectos electrostáticos.

Finalmente, una vez elegida la forma funcional del campo, es necesario determinar los parámetros de fuerza. Esto suele ser trabajoso aún en el caso de sistemas simples ya que es necesario un gran número de parámetros para parametrizar unos pocos tipos de átomos. Estos parámetros pueden ser elegidos a partir de datos experimentales, en el caso de que los hubiera. Por ejemplo, las distancias y ángulos de enlace pueden ser determinadas a partir de datos cristalográficos. Sin embargo, los potenciales de torsión y las cargas atómicas son difíciles de determinar. Por este motivo, algunos campos de fuerza han sido parametrizados utilizando datos provenientes de cálculos de estructura electrónica<sup>46,47</sup>. Esto a su vez permite la determinación de parámetros para moléculas donde hay poca

información experimental disponible. Tanto los potenciales de torsión como las cargas atómicas parciales pueden ser extraídas de cálculos de estructura electrónica. Esto se analizará con mayor detalle en el capítulo 6.

### 2.4.1 Dinámica molecular (DM)

La dinámica molecular es una técnica de modelado basada en ideas provenientes de la mecánica estadística. La hipótesis ergódica establece que bajo ciertas condiciones existe una equivalencia entre los promedios temporales de una propiedad  $O(\vec{R}, \vec{P})$  en un sistema dinámico y los promedios estadísticos en un ensamble (2.32):

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int O(\vec{R}(t), \vec{P}(t)) dt = \int O(\vec{R}, \vec{P}) \rho(\vec{R}, \vec{P}) d\vec{R} d\vec{P} \quad (2.32)$$

donde  $\vec{R}$  y  $\vec{P}$  representan las coordenadas y los momentos de todas las partículas del sistema y  $\rho(\vec{R}, \vec{P})$  es la densidad de microestados en el ensamble. De este modo, una simulación de dinámica molecular permite evaluar en forma aproximada propiedades del sistema.

En una dinámica molecular, se construyen configuraciones sucesivas del sistema integrando las ecuaciones de Newton (2.33). El resultado es una trayectoria que especifica cómo varían con el tiempo las posiciones y las velocidades de las partículas.

$$\frac{d^2 \vec{R}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i}{m_i} \quad (2.33)$$

La integración se realiza numéricamente, y se utilizan algoritmos de diferencias finitas. Por ejemplo, uno de los algoritmos más frecuentemente utilizado es el de velocidades de Verlet<sup>18</sup>, expresiones (2.34) y (2.35), donde  $\vec{v}(t)$  es la velocidad y  $\vec{a}(t)$  es la aceleración a un tiempo  $t$ .

$$\vec{R}(t + dt) = \vec{R}(t) + \vec{v}(t)dt + \frac{1}{2}\vec{a}(t)dt^2 \quad (2.34)$$

$$\vec{v}(t + dt) = \vec{v}(t) + \vec{v}(t)dt + \frac{1}{2}[\vec{a}(t) + \vec{a}(t + dt)]dt \quad (2.35)$$

Las dinámicas moleculares que se presentan en el capítulo 6 fueron realizadas con el módulo sander del paquete AMBER10 (ver sección 2.5). Se aplicó el algoritmo SHAKE<sup>48</sup> a todos los enlaces que involucran el átomo de hidrógeno de manera de mantenerlos en su longitud de equilibrio y poder utilizar un *time step* de 2 fs. La temperatura se mantuvo constante utilizando un termostato de Langevin<sup>49</sup> (frecuencia de colisión 1 ps<sup>-1</sup>).

## 2.4.2 Umbrella Sampling

La superficie de energía libre a lo largo de una coordenada se conoce como potencial de fuerza media (PMF-*Potential of mean force*). Se podría calcular el PMF a partir de la función de distribución radial  $g(r)$  a través de la expresión para la energía libre de Helmholtz (2.36). Sin embargo, la relación logarítmica entre el PMF y  $g(r)$  determina que pequeños cambios de energía libre pueden corresponder a cambios de un orden de magnitud en  $g(r)$ .

$$A(r) = -k_B T \ln g(r) + cte \quad (2.36)$$

Los métodos de DM no muestrean adecuadamente las regiones donde el  $g(r)$  difiere drásticamente de su valor característico<sup>18</sup>. Por este motivo suele utilizarse una técnica denominada *Umbrella sampling*.

Esta técnica modifica la función potencial de manera de muestrear estas regiones. La modificación puede escribirse como una perturbación (2.37) donde  $W(r^N)$  es una función que suele tomar una forma cuadrática (2.38).

$$V'(r^N) = V(r^N) + W(r^N) \quad (2.37)$$

$$W(r^N) = k_w (r^N - r_o^N)^2 \quad (2.38)$$

Los resultados obtenidos mediante este muestreo luego se combinan utilizando el método WHAM<sup>50</sup> (*Weighted histogram analysis method*) para generar el PMF.

## 2.5 Programas utilizados

Todos los cálculos fueron realizados utilizando los siguientes recursos computacionales: Cobalt (SGI Altix - National Center for Supercomputing Applications) y Kraken (Cray XT5 - National Institute for Computational Sciences (NICS), dentro del proyecto Teragrid TG-MCA05S010 (NSF) y el High-Performance Computing Center (University of Florida; URL: <http://hpc.ufl.edu>).

**Gaussian 03:** Es un paquete de programas comercial que permite llevar a cabo múltiples tipos de cálculo de estructura electrónica<sup>51</sup>. Incluye todos los métodos *ab initio* comunes, métodos semiempíricos y los métodos DFT.

**SWizard:** Es un programa para el procesamiento de los datos espectroscópicos provenientes, por ejemplo, de cálculos TDDFT. Los espectros calculados a lo largo de la tesis fueron obtenidos mediante este programa utilizando el modelo Gaussiano<sup>52,53</sup>. El ancho de banda a media altura se tomó como 3000 cm<sup>-1</sup>.

**GaussSum:** Es una aplicación GUI que permite analizar el output obtenido en Gaussian de manera de extraer y calcular información útil como el progreso de los ciclos SCF, los espectros UV-Vis/IR/Raman, los niveles para los OM, etc<sup>54</sup>.

**AOMIX:** Este programa se utilizó para el análisis de los OM en términos de los fragmentos que constituyen la molécula<sup>53,55</sup>.

**Amber10:** Es un paquete de programas para realizar y analizar dinámicas moleculares que incluye campos de fuerza de la familia amber como el utilizado en este trabajo de tesis (GAFF)<sup>56</sup>.

**Visualizadores:** Tanto en la generación de los archivos de entrada como en el análisis de los resultados, se utilizan programas de visualización. En este trabajo se utilizaron MOLDEN<sup>57</sup>, Molekel<sup>58</sup>, VMD<sup>59</sup> y Gaussview<sup>60</sup>.

## 2.6 Referencias

- [1] Rusjan, M.C. *Tesis doctoral*, Universidad de Buenos Aires, 2003.
- [2] Pascal, P. *Ann. Chim. Phys.* **1910**, 19, 5.



- [3] Carlin, R. *Magnetochemistry*; Springer: Berlin, 1986.
- [4] Sauer, J.; Heldmann, D.K.; Hetzenegger, J.; Krauthan, J.; Sichert, H.; Schuster, J. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2885.
- [5] Spencer, G.H.; Cross, P.C.; Wiberg, K.B. *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 1939.
- [6] Lin-Vien, D.; Colthup, N.B.; Fateñey, W.G.; Graselli, J.G. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*; Academic Press Inc., 1991.
- [7] Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; 4<sup>ta</sup> Ed., John Wiley & Sons: New York, 1986.
- [8] Boyar, E.B.; Robinson, S.D. *Coord. Chem. Rev.*, **1983**, *50*, 109.
- [9] Cukiernik, F.D. *Tesis doctoral*, Universidad de Grenoble, 1993.
- [10] Mitsunobu, O. *Synthesis*, **1981**, 1.
- [11] Hughes, D. *Organic Reactions*, **1992**, *42*, 335.
- [12] O. Kahn *Molecular Magnetism*; VCH: New York, 1993.
- [13] Abragam, A.; Bleaney, B. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*; Clarendon Press: Oxford, 1970.
- [14] Van Vleck, J.H. *Phys. Rev.* **1934**, *45*, 405.
- [15] Seelwood, W. *Magnetochemistry*; 2<sup>nd</sup> Ed., Interscience Publisher, 1956.
- [16] Levine, I.N. *Química Cuántica*; Pearson Educación, 2001.
- [17] Szabo, A.; Ostlund, N.S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; Dover Publications, 1996.
- [18] Leach, A.R. *Molecular Modelling. Principles and applications*; 2<sup>da</sup> Edición, Pearson Ed. Ltd., 2001.
- [19] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, 864.
- [20] Kohn, W.; Sham, L.J. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, 1133.
- [21] Vosko, S.J.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- [22] Adamo, C.; di Matteo, A.; Barone, V. *Adv. Quantum Chem.* **1999**, *36*, 45.
- [23] Becke, A.D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [24] Becke, A.D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
- [25] Becke, A.D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [26] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [27] Runge, E.; Gross, E.K.U. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 997.
- [28] van Gisbergen, S.J.A.; Baerends, E.J. en *Comprehensive Coordination Chemistry*; Mc Cleverty, J.; Meyer, T.J. Eds.; Elsevier Pergamon: Amsterdam, 2004; vol. 2, 511.
- [29] Stratmann, R.E.; Scuseria, G.E.; Frisch, M.J. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 8218.

- 
- [30] Miertus, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117.
- [31] Noodleman, L. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5737.
- [32] Noodleman, L.; Davidson, E.R. *Chem. Phys.* **1986**, *109*, 131.
- [33] Noodleman, L.; Case, D.A. *Adv. Inorg. Chem.* **1992**, *38*, 423.
- [34] Noodleman, L.; Lovell, T.; Han, W.-G.; Liu, T.; Torres, R.A.; Himo, F. en *Comprehensive Coordination Chemistry*, Mc Cleverty, J.; Meyer, T.J. Eds.; Elsevier Pergamon: Amsterdam, 2004; vol. 2, 491.
- [35] Nishino, M.; Yamanaka, S.; Yoshioka, Y.; Yamaguchi, K. *J. Phys. Chem.A* **1997**, *101*, 705.
- [36] Amos, A.T.; Hall, G.G. *Proc. R. Soc. Ser. A* **1961**, *263*, 483.
- [37] King, H.F.; Stanton, R.E.; Kim, H.; Wyatt, R.E.; Parr, R.G. *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 1936.
- [38] Neese, F. *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 781.
- [39] Cornell, W.D.; Cieplak, P.; Bayly, C.I.; Gould, I.R.; Merz, K.M.; Ferguson, D.M.; Fox, T.; Caldwell, J.W.; Kollman, P.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5179.
- [40] Allinger, N.L.; Chen, K.; Lii, J.-H. *J. Comput. Chem.* **1996**, *14*, 642.
- [41] Nevins, N.; Chen, K.; Allinger, N.L. *J. Comput. Chem.* **1996**, *14*, 669.
- [42] Nevins, N.; Lii, J.-H.; Allinger, N.L. *J. Comput. Chem.* **1996**, *14*, 695.
- [43] Allinger, N.L.; Chen, K.; Katzeellenbogen, J.A.; Wilson, S.R.; Anstead, G.M. *J. Comput. Chem.* **1996**, *14*, 747.
- [44] Cross, C.W.; Fung, B.M. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 6839.
- [45] Cross, C.W.; Fung, B.M. *Molec. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, *262*, 507.
- [46] Halgren, T.A. *J. Comput. Chem.* **1996**, *14*, 490.
- [47] Ewig, C.S.; Berry, R.; Dinur, U.; Hill, J.R.; Hwang, M.G.; Li, H.; Liang, C.; Maple, J.; Peng, Z.; Stckfisch, T.P.; Thacher, T.S.; Yan, L.; Ni, X.; Hagler, A.T. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 1782.
- [48] Ryckaert, J.P.; Ciccotti, G.; Berendsen, H.J.C. *J. Comput. Phys.* **1977**, *23*, 327.
- [49] Izaguirre, J.A.; Catarello, D.P.; Wozniak, J.M.; Skeel, R.D. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 2090.
- [50] Kumar, S.; Bouzida, D.; Swendsen, R.; Kollman, P.; Rosenberg, J. *J. Comput. Chem.* **1992**, *13*, 1011.
- [51] Gaussian 03, Revision E.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi,

- M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [52] Gorelsky, S.I. *SWizard program*, <http://www.sg-chem.net/>, University of Ottawa, Ottawa, Canada, 2009.
- [53] Gorelsky, S.I.; Lever, A.B.P. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 635, 187.
- [54] O'Boyle, N.M.; Tenderholt, A.L.; Langner, K.M. *J. Comp. Chem.* **2008**, 29, 839.
- [55] Gorelsky, S.I. *AOMix: Program for Molecular Orbital Analysis*, <http://www.sg-chem.net/>, University of Ottawa, 2009.
- [56] Case, D.A.; Darden, T.A.; Cheatham, III, T.E.; Simmerling, C.L.; Wang, J.; Duke, R.E.; Luo, R.; Crowley, M.; Walker, R.C.; Zhang, W.; Merz, K.M.; Wang, B.; Hayik, S.; Roitberg, A.; Seabra, G.; Kolossvary, I.; Wong, K.F.; Paesani, F.; Vanicek, J.; Wu, X.; Brozell, S.R.; Steinbrecher, T.; Gohlke, H.; Yang, L.; Tan, C.; Mongan, J.; Hornak, V.; Cui, G.; Mathews, D.H.; Seetin, M.G.; Sagui, C.; Babin, V.; Kollman, P.A. *AMBER 10*, 2008, University of California, San Francisco.
- [57] Schaftenaar, G.; Noordik, J. *J. Comput. Aid. Mol. Des.* **2000**, 14, 123.
- [58] Flükiger, P.; Lüthi, H. P.; Portmann, S.; Weber, J. *MOLEKEL 4.0*, Swiss National Supercomputing Centre CSCS: Manno, Switzerland, **2000**.
- [59] Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. *J. Molec. Graphics* **1996**, 14, 33.
- [60] Dennington II, R.; Keith, T.; Millam, J.; Eppinnett, K.; Hovell, W.L.; Gilliland, R. Gaussview, version 3.09, semichem, Inc., Shawnee Mission, KS, **2003**.

## **Capítulo 3**

**Interpretación de propiedades  
experimentales de carboxilatos  
bimetálicos con herramientas MC**



---

## Capítulo 3

# Interpretación de propiedades experimentales de carboxilatos bimetálicos con herramientas MC

---

Como se describió en la introducción, los carboxilatos binucleares poseen estructura de tipo *lantern* donde cada metal está rodeado por cuatro átomos de oxígeno pertenecientes a los cuatro ligandos puente ecuatoriales que lo unen al otro metal, el otro átomo metálico de la entidad binuclear y un sexto átomo ocupando la posición axial. Dentro de la gran variedad de metales que forman carboxilatos bimetálicos de tipo *lantern*, los derivados de rodio y rutenio son especialmente interesantes debido a las propiedades que presentan.

Los derivados de rodio ( $\text{Rh}_2^{(\text{II},\text{II})}$ ) han sido objeto de numerosas investigaciones debido a sus propiedades catalíticas<sup>1</sup>, actividad antitumoral<sup>2</sup>, estructura molecular<sup>3,4</sup> y electrónica<sup>5,6</sup>, espectroscopía<sup>7,8</sup> y reactividad química<sup>9,10</sup>. Presentan un enlace simple Rh-Rh y son diamagnéticos. Los derivados de rutenio exhiben dos estados redox accesibles ( $\text{Ru}_2^{(\text{II},\text{II})}$ ,  $\text{Ru}_2^{(\text{II},\text{III})}$ ). Ambos estados redox presentan enlaces múltiples Ru-Ru (orden de enlace 2 y 2,5 respectivamente) y ambos son paramagnéticos debido a la presencia de 2 o 3 electrones desapareados. Debido a estas propiedades tan atractivas, han sido estudiados experimentalmente mediante diversas técnicas: espectroscopía electrónica, espectroscopía vibracional, electroquímica y mediciones magnéticas<sup>11,12</sup>. Junto con estudios cristalográficos<sup>13,14</sup> y unos pocos cálculos teóricos que se mencionan a continuación, el objetivo de estos trabajos era entender más profundamente la estructura electrónica de estos compuestos.

Los cálculos SCF-X $\alpha$ -SW<sup>15,16</sup> realizados por Norman *et al*, fueron un paso clave en la determinación de la estructura electrónica de los derivados de rodio y rutenio. En un primer trabajo sobre compuestos de rodio<sup>5</sup> describieron el enlace simple Rh-Rh,

cuestionando las asignaciones propuestas por Cotton<sup>17</sup> que sugerían un enlace múltiple entre los metales. A su vez describieron su configuración electrónica  $(\sigma)^2(\pi)^4(\delta)^2(\pi^*)^4(\delta^*)^2$  y la influencia trans del ligando axial. En un segundo trabajo sobre los derivados de rutenio<sup>18</sup>, describieron por primera vez la cuasi-degeneración accidental de los orbitales moleculares  $\pi^*$  y  $\delta^*$  como consecuencia de las diferentes interacciones de los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  del Ru con los orbitales centrados en los ligandos carboxilatos. Este trabajo, al igual que los cálculos subsiguientes sobre estos compuestos de Ru<sup>19-21</sup> y la mayoría de los estudios teóricos realizados en los 70's y 80's que intentaban establecer la estructura electrónica de los carboxilatos bimetalicos<sup>22,23</sup>, se basó en una geometría molecular fija (tomada a partir de una amplia base de datos cristalográficos). Sólo en los últimos años se han realizado cálculos sobre carboxilatos bimetalicos, a nivel de la teoría del funcional de la densidad (DFT), que incluyan optimización de la estructura molecular y análisis de modos normales, pero los mismos tratan casi exclusivamente sistemas diamagnéticos de capa cerrada<sup>24-26</sup>. Hasta el año 2005, no se habían publicado estudios sobre sistemas de capa abierta, probablemente debido a las dificultades intrínsecas de cálculo que presentan estos sistemas. Existen dos publicaciones recientes que incluyen cálculos de optimización de geometría por DFT de carboxilatos de rutenio: un trabajo de Chisholm *et al*<sup>27</sup>, cuyo objetivo es examinar la estructura electrónica de carboxilatos bimetalicos puenteados ecuatorialmente (puentes oxalato), y un trabajo de Sizova *et al*<sup>28</sup> quienes estudiaron carboxilatos (II,II) coordinados axialmente por NO.

El primer objetivo del presente capítulo es validar la metodología mecano-cuántica seleccionada para estudiar estos sistemas: nivel de teoría (DFT)<sup>25,29-33</sup>, funcional (B3LYP)<sup>33-36</sup> y set de bases (LanL2DZ)<sup>37-39</sup>. Para esto, se seleccionaron tres propiedades relevantes de los compuestos elegidos y se analizó el acuerdo entre los resultados predichos por la teoría y los medidos experimentalmente.

Un segundo objetivo es usar estos cálculos para intentar comprender algunas propiedades fisicoquímicas de estos compuestos que, si bien ya han sido establecidas experimentalmente, no han sido analizadas y discutidas en profundidad. Con este objetivo en mente, se evaluaron dos problemas diferentes: (i) las tendencias en las propiedades espectroscópicas y electroquímicas de bisaductos binucleares y (ii) el polimorfismo cristalino y la estructura supramolecular de los derivados poliméricos de estos compuestos.

Los resultados están organizados en tres secciones. En la primera, se muestran los resultados de los cálculos de geometría molecular, estructura electrónica y modos normales

de vibración de las entidades que se consideraron como los *building blocks* claves para formar sistemas extendidos. En la segunda sección se analizan las variaciones sistemáticas de algunas propiedades seleccionadas a lo largo de la serie  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{X}_2]^-$  (X= cloruro, bromuro e ioduro): estructura molecular, modos normales de vibración, espectros UV-vis y potenciales electroquímicos. Finalmente, en la tercera sección, se analiza la conformación de las cadenas  $\text{-Ru}_2\text{-Cl-Ru}_2\text{-}$  en sistemas extendidos, parámetro clave en la determinación de las propiedades de los mismos.

### 3.1 Estructura molecular y electrónica de los *building blocks* utilizados

Las unidades monoméricas  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]^+$ ,  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ ,  $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ ,  $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $\text{Rh}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$  y  $\text{Rh}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$  fueron consideradas como los *building blocks* claves a la hora de formar materiales extendidos. A pesar de que los monómeros  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]^+$ ,  $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$  y  $\text{Rh}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ , no han sido hallados como unidades aisladas en ningún compuesto real, son modelos realistas para la unidad  $[\text{M}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]^{+/0}$  en sistemas extendidos. Por el contrario, las estructuras de las especies bis-aquo sí han sido caracterizadas experimentalmente<sup>40-43</sup> y han sido utilizadas como producto de partida para la obtención de sistemas extendidos gracias a la labilidad del agua coordinada axialmente<sup>11,44-46</sup>.

#### 3.1.1 Carboxilatos de Rutenio (II, III)

Los parámetros estructurales más importantes para las especies de  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]^+$  y  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  que se presentan en la Tabla 3.1 fueron obtenidos computacionalmente optimizando la geometría a partir de distintas configuraciones iniciales. La distancia Ru-Ru calculada es de 2,30 Å para la especie no solvatada y de 2,34 Å para el bisaducto. Ambas distancias se encuentran dentro del rango habitual para estos sistemas<sup>11</sup>, siendo el valor calculado ligeramente más largo que el experimental (2,29 Å para el bisaducto). Esta peculiaridad ha sido reportada para varios complejos de metales de transición y Cotton *et al*<sup>25</sup> mostraron que parece ser una consecuencia de usar en la optimización bases que utilizan un potencial de *core* efectivo (ECP). Si bien es cierto que los cálculos que incluyen todos los electrones del sistema podrían dar mejores resultados, resultan muy costosos computacionalmente.



**Tabla 3.1** Comparación entre los valores calculados y los experimentales para las distancias de enlace (Å) y los ángulos de  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]^+$  y  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ .

Parámetro	$[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]^+$	$[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	
	calculado	calculado	exptal. <sup>a</sup>
Ru-Ru	2,300	2,339	2,25-2,27
Ru-OH <sub>2</sub>	---	2,272	2,28-2,31
Ru-O	2,039	2,050	2,00-2,04
Ru-Ru-OH <sub>2</sub>	---	180°	175-176°
O-Ru-O	179°	180°	178-179°
O-Ru-Ru	89°	91°	87-90°
O-Ru-OH <sub>2</sub>	---	90,2-91,8°	93°

a-  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{BF}_4$  <sup>41</sup> y  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{PF}_6$  <sup>42</sup>

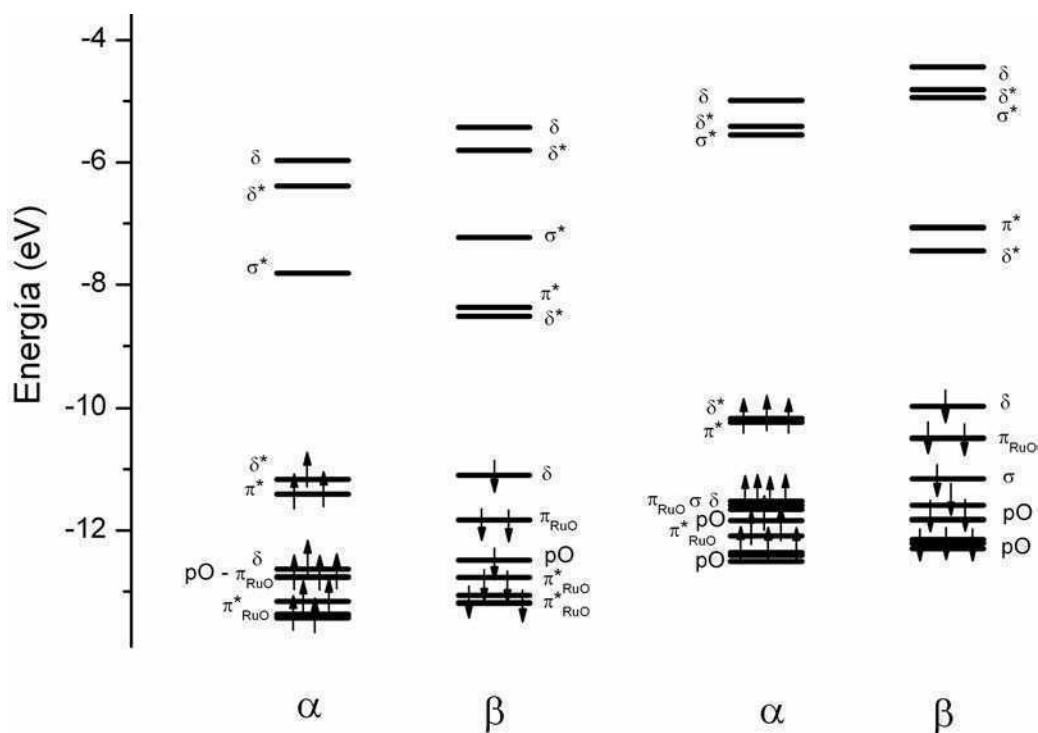
Los modos normales vibracionales también están de acuerdo con los experimentales. La frecuencia de estiramiento Ru-Ru (Tabla 3.2) calculada es de 330 cm<sup>-1</sup> para  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]^+$  y de 340 cm<sup>-1</sup> para  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ ; la experimental es de 326 cm<sup>-1</sup> para  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  <sup>47</sup> y de 347-350 cm<sup>-1</sup> para los compuestos de tipo  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4(\text{X})]_\infty$  <sup>20</sup> (X: ligando puente axial aniónico unido al Ru vía átomos de oxígeno).

**Tabla 3.2** Modos vibracionales IR-Raman calculados para  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]^+$  y  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ . Las frecuencias están expresadas en cm<sup>-1</sup>. La simetría fue asignada según Larson *et al* <sup>48</sup>.

Asignación	$[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]^+$	$[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^+$
A <sub>1g</sub> νRu <sub>2</sub>	330 <sup>R</sup>	340 <sup>R</sup>
A <sub>1g</sub> νRuO	379 <sup>R</sup>	373 <sup>R</sup>
E <sub>u</sub> νRuO	417	406
E <sub>u</sub> δCO <sub>2</sub>	673	676
A <sub>2u</sub> B <sub>2u</sub> E <sub>u</sub> νCO <sub>2</sub>	1420-1490	1420-1500
A <sub>1g</sub> B <sub>1g</sub> E <sub>g</sub> νCO <sub>2</sub>	1440-1500 <sup>R</sup>	1440-1500 <sup>R</sup>
δOH <sub>2</sub>	---	1614
νOH sim	---	3715
νOH asim	---	3873

R= sólo activos en Raman

La estructura electrónica para ambas especies (Figura 3.1) está de acuerdo con resultados previos obtenidos a geometría fija (SCF- $X\alpha^{18}$ , DF $T^{20}$ , ZINDO/S-MRCI $^{20}$ ) y exhibe la ya descrita cuasi-degeneración de los orbitales  $\pi^*$ - $\delta^*$ .



**Figura 3.1** Estructura electrónica para  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]^+$  (izquierda) y  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  (derecha).

La coordinación axial de  $\text{H}_2\text{O}$  introduce una interacción entre el orbital  $3a_1$  de la misma con el orbital  $\sigma^*$  sobre el  $\text{Ru}_2$ . Si bien no modifica sustancialmente el orden observado en los OM, la interacción antienlazante resulta en un aumento en la energía del orbital  $\sigma^*$  y su contraparte enlazante se sitúa justo por encima de los OM  $\delta$  y  $\pi_{\text{RuO}}$ . A su vez, resulta en la elongación de los enlaces Ru-Ru y Ru-O como ya fue observado anteriormente para los análogos de Rh $^{6,26}$ .

### 3.1.2 Carboxilatos de Rutenio (II, II)

Para los complejos divalentes, tanto los parámetros estructurales principales (Tabla 3.3) como los modos normales de vibración (Tabla 3.4) son comparables con los calculados recientemente por Sizova<sup>28</sup>. La distancia Ru-Ru calculada es de 2,30 Å para la especie no solvatada y 2,32 Å para el bisaducto. Nuevamente, las distancias calculadas son levemente más largas que el valor experimental<sup>42</sup> de 2,26 Å y la razón es análoga al caso de valencia mixta. La coincidencia con la distancia Ru-Ru observada para la especie de valencia mixta, a pesar de la diferencia en carga y densidad electrónica, está de acuerdo con lo observado cristalográficamente y fue discutido por Cotton<sup>49</sup> en términos de la configuración electrónica de ambas especies como se verá a continuación.

Al analizar los modos normales de vibración, se observó que las frecuencias de estiramiento Ru-Ru son 369 cm<sup>-1</sup> y 374 cm<sup>-1</sup> para la especie no solvatada y para el bisaducto respectivamente. Estos resultados están de acuerdo con los resultados experimentales<sup>20</sup> para los compuestos pseudo-poliméricos [Ru<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>CR)<sub>4</sub>]<sub>∞</sub>: *ca.* 350 cm<sup>-1</sup>.

**Tabla 3.3** Comparación entre los valores calculados para las distancias de enlace (Å) y los ángulos de [Ru<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] y [Ru<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] y los experimentales para este último compuesto.

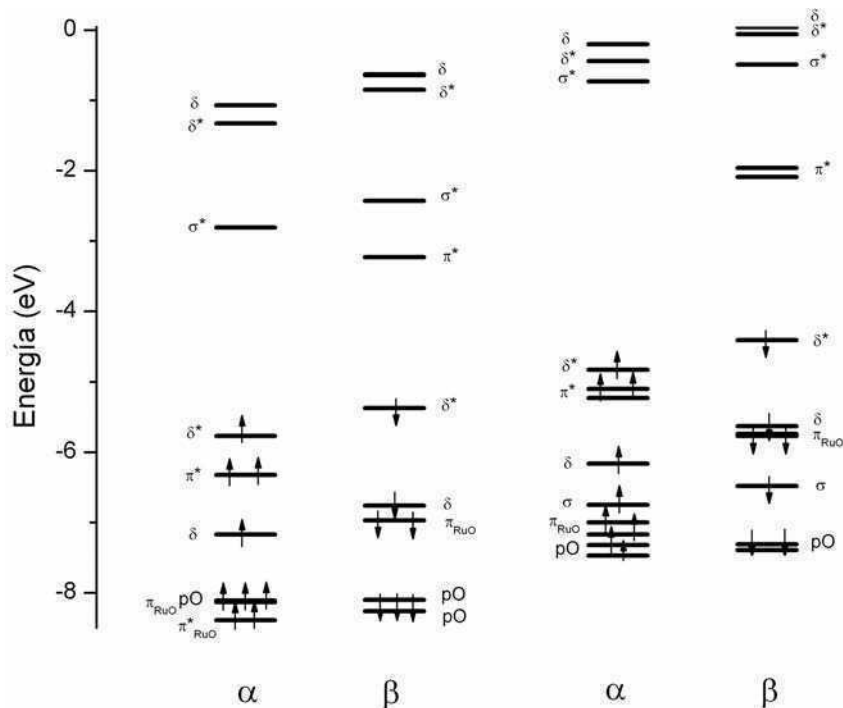
Parámetro	[Ru <sub>2</sub> (μ-O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	[Ru <sub>2</sub> (μ-O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	
	calculado	calculado	exptal. <sup>42</sup>
Ru-Ru	2,298	2,324	2,262
Ru-OH <sub>2</sub>	---	2,329	2,335
Ru-O	2,09	2,107	2,06-2,08
Ru-Ru-OH <sub>2</sub>	---	180°	n.i.
O-Ru-O	179°	179°	179°
O-Ru-Ru	90°	89,4-90,5°	n.i.
O-Ru-OH <sub>2</sub>	---	90,5°	88-93°

**Tabla 3.4** Modos vibracionales IR-Raman calculados para  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$  y  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Las frecuencias están expresadas en  $\text{cm}^{-1}$ . La simetría fue asignada según Larson *et al*<sup>48</sup>.

Asignación	$[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$	$[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$
$A_{1g} \nu\text{Ru}_2$	369 <sup>R</sup>	374 <sup>R</sup>
$E_u \nu\text{RuO}$	386	375
$E_u \nu\text{RuO}$	670	672
$E_u \delta\text{CO}_2$	1415-1475	1400-1500
$A_{2u} B_{2u} E_u \nu\text{CO}_2$	1425-1500 <sup>R</sup>	14340-1500 <sup>R</sup>
$A_{1g} B_{1g} E_g \nu\text{CO}_2$	---	1576
$\delta\text{OH}_2$	---	3722
$\nu\text{OH sim}$	---	389

R= solo activos Raman

La estructura electrónica para ambas especies muestra la ya descrita configuración  $(\pi^*)^2(\delta^*)^2$  (Figura 3.2), compatible con el comportamiento magnético conocido que indica la presencia de dos electrones desapareados ( $S=1$ ) con un importante desdoblamiento de campo nulo ( $ZFS=Zero\ field\ splitting$ ). Al compararla con la configuración característica de las especies de valencia mixta, se observa que el electrón adicional ocupa el orbital  $\delta^*$ . La inclusión de un electrón en este orbital no debería tener mayor influencia en la distancia  $\text{Ru-Ru}^{49}$  y esto resulta en la coincidencia de este parámetro para las especies (II,II) y (II,III). La influencia de la coordinación axial de  $\text{H}_2\text{O}$  es similar a la analizada para el caso de los compuestos de valencia mixta. La interacción antienlazante entre el orbital  $3a_1$  del  $\text{H}_2\text{O}$  con el orbital  $\sigma^*$  sobre el  $\text{Ru}_2$  resulta en un aumento en la energía del orbital  $\sigma^*$  y su contraparte enlazante se sitúa entre los OM  $\delta$  y  $\pi_{\text{RuO}}$ .



**Figura 3.2** Estructura electrónica para  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$  (izquierda) y  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  (derecha).

### 3.1.3 Carboxilatos de Rodio (II, II)

Los parámetros estructurales más importantes para ambas especies estudiadas,  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$  y  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ , obtenidos por optimización de la geometría se presentan en la Tabla 3.5. La distancia Rh-Rh es de 2,42 Å para la especie no solvatada y de 2,45 Å para el bisaducto. Nuevamente las distancias calculadas son levemente más largas que el valor experimental<sup>43</sup> de 2,39 Å. Lo mismo fue observado en estudios teóricos realizados por Cotton *et al*<sup>26</sup> y por Sizova *et al*<sup>6</sup> y la razón es análoga al caso de los complejos de rutenio. El hecho de que las distancias Rh-Rh sean mayores a las distancias Ru-Ru es consistente con la diferencia en el orden de enlace<sup>50</sup> que le corresponde a cada especie; OE=1 en el caso del  $\text{Rh}_2$ , OE=2 en el caso de  $\text{Ru}_2(\text{II,II})$  y OE=2,5 en el caso de  $\text{Ru}_2(\text{II,III})$ , ver introducción.

La coordinación axial de  $\text{H}_2\text{O}$  tiene como consecuencia la elongación de los enlaces Rh-Rh y Rh-O lo cual es compatible con lo observado por Cristoph *et al*<sup>3</sup> en su estudio experimental sobre la influencia trans del ligando axial sobre el enlace Rh-Rh. A su vez, la magnitud de las variaciones es equivalente a lo hallado en estudios teóricos previos<sup>6,26</sup>.

**Tabla 3.5** Comparación entre los valores calculados para las distancias de enlace (Å) y los ángulos de  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$  y  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  y los experimentales para este último compuesto.

Parámetro	$[\text{Rh}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$	$[\text{Rh}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	
	calculado	calculado	exptal. <sup>50</sup>
Rh-Rh	2,417	2,450	2,386
Rh-OH <sub>2</sub>	---	2,282	2,310
Rh-O	2,066	2,075	2,04
Rh-Rh-OH <sub>2</sub>	---	180°	176°
O-Rh-O	177°	176°	176°
O-Rh-Rh	88°	88°	88°
O-Rh-OH <sub>2</sub>	---	92°	91°

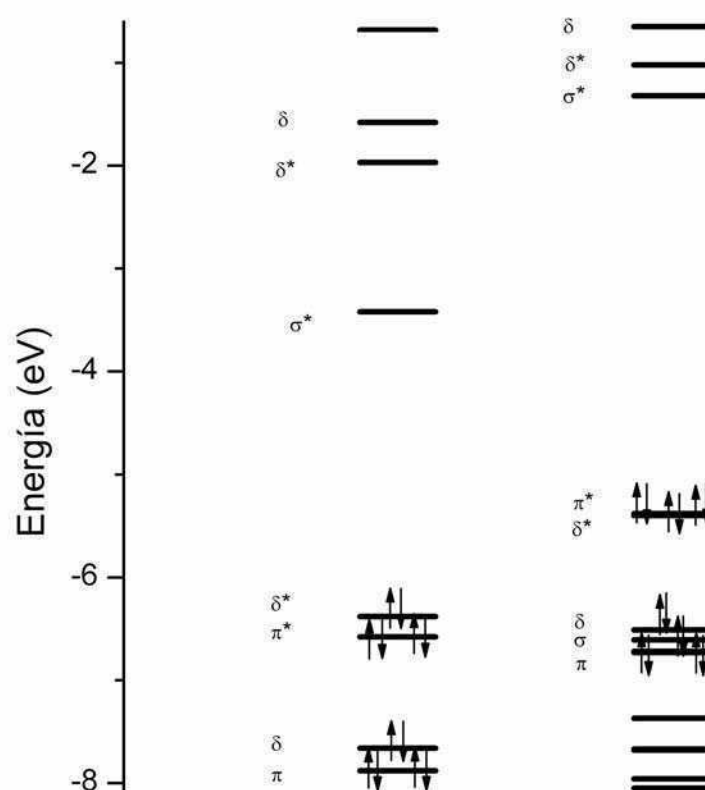
Los modos normales de vibración (Tabla 3.6) también están de acuerdo con los experimentales. Por ejemplo, la frecuencia de estiramiento Rh-Rh calculada es de 318 cm<sup>-1</sup> para  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$  y de 321 cm<sup>-1</sup> para  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ; coincidente con la medida<sup>51</sup> para  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  de 320 cm<sup>-1</sup>.

**Tabla 3.6** Modos vibracionales IR-Raman calculados para  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$  y  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Las frecuencias están expresadas en cm<sup>-1</sup>. La simetría fue asignada según Larson *et al*<sup>48</sup>.

Asignación	$[\text{Rh}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$	$[\text{Rh}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$
A <sub>1g</sub> νRh <sub>2</sub>	318 <sup>R</sup>	321 <sup>R</sup>
A <sub>1g</sub> νRhO	325 <sup>R</sup>	338 <sup>R</sup>
E <sub>u</sub> νRhO	392	375
E <sub>u</sub> δCO <sub>2</sub>	683	685
A <sub>2u</sub> B <sub>2u</sub> E <sub>u</sub> νCO <sub>2</sub>	1405-1480	1400-1490
A <sub>1g</sub> B <sub>1g</sub> E <sub>g</sub> νCO <sub>2</sub>	1400-1450 <sup>R</sup>	1410-1470 <sup>R</sup>
δOH <sub>2</sub>	---	1560
νOH sim	---	3728
νOH asim	---	3907

R= sólo activos en Raman

La estructura electrónica para ambas especies (Figura 3.3) está de acuerdo con resultados previos. Para el caso de  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$ , puede observarse que exhibe la ya descrita<sup>5,6</sup> configuración  $(\sigma)^2(\pi)^4(\delta)^2(\pi^*)^4(\delta^*)^2(\sigma^*)^0(\delta^*)^0(\delta)^0$ . En el caso de  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ , la configuración electrónica se modifica ligeramente como resultado de la interacción del OM  $\sigma^*$  sobre el Rh con el OM  $3a_1$  del  $\text{H}_2\text{O}$  obteniéndose  $(\pi)^4(\delta)^2(\sigma)^2(\delta^*)^2(\pi^*)^4(\sigma^*)^0(\delta^*)^0(\sigma)^0$ . En ambos casos, las energías de los orbitales  $\pi^*$  y  $\delta^*$  son muy similares.

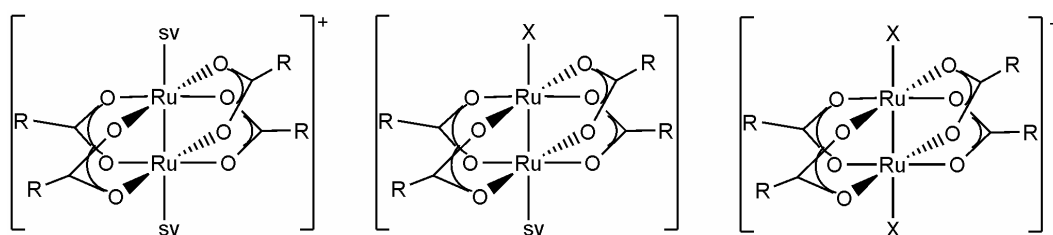


**Figura 3.3** Estructura electrónica para  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$  (izquierda) y  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  (derecha).

### 3.2 Tendencias a lo largo de la serie $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{X}_2]^-$

En esta sección se analizarán las variaciones sistemáticas de algunas propiedades seleccionadas a lo largo de la serie  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{X}_2]^-$  ( $\text{X}$ = cloruro, bromuro e yoduro): estructura molecular, modos normales de vibración, espectros UV-vis y potenciales electroquímicos.

Numerosos complejos del tipo  $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4\text{X}$  ( $\text{X}^-$  = haluro,  $\text{R}$  = alquilo, arilo) han sido sintetizados y caracterizados. En el estado sólido, la mayoría de los mismos presentan una estructura polimérica donde las unidades binucleares están puenteadas por los ligandos haluro resultando en cadenas lineales o en zigzag<sup>11,52</sup>. En solución se observaron las unidades neutras discretas  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4\text{XSv}]$ , donde una posición axial está ocupada por el halógeno y la otra por una molécula de solvente (Sv), Esquema 3.1, en la mayoría de los solventes excepto agua y metanol. En estos últimos, se identificó la especie catiónica  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4(\text{Sv})_2]^+$ <sup>12,52,53</sup>. A pesar de que los complejos aniónicos de tetracarboxilatos de rutenio (II,III) han dado lugar a un menor número de publicaciones, fueron seleccionados para este primer estudio dado que constituyen un sistema válido para testear la metodología y obtener información útil, antes de encarar la simulación de arreglos oligoméricos o poliméricos, lo que representa un desafío sustancialmente más complejo.



**Esquema 3.1** Unidades discretas:  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4(\text{Sv})_2]^+$ ,  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_4\text{XSv}]$  y  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{X}_2]^-$

Hasta el momento no se han realizado estudios comparativos de este tipo sobre esta serie, con la única excepción de un trabajo reciente de Barral *et al*<sup>54</sup> que, si bien incluye estudios cristalográficos de los derivados de bromo e yodo y describe algunas tendencias estructurales y espectroscópicas, no intenta interpretarlas. Junto con información electroquímica y estudios mecano-cuánticos, se procurará racionalizar las tendencias experimentales de manera de profundizar nuestra comprensión de estos sistemas.

### 3.2.1 Estructura molecular

Utilizando como referencia el reciente trabajo de Barral *et al*<sup>54</sup>, se llevaron a cabo optimizaciones de geometría para los complejos aniónicos discretos. En la Tabla 3.7 se muestran los parámetros estructurales de la geometría optimizada para los compuestos



$[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{Cl}_2]^-$ ,  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{Br}_2]^-$  y  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{I}_2]^-$  respectivamente, junto a la información experimental disponible.

**Tabla 3.7** Comparación entre los valores calculados en vacío y los experimentales para las distancias de enlace (Å) y los ángulos de  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{X}_2]$  (X=Cl, Br, I)

Parámetro	$[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{Cl}_2]^-$		$[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{Br}_2]^-$		$[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{I}_2]^-$	
	calculada	expt.	calculada	expt.	calculada	expt.
Ru-Ru	2,429	2,3069(8) <sup>a</sup> 2,3088(6) <sup>b</sup> 2,286(2) <sup>c</sup>	2,436	2,2999(16) <sup>d</sup> 2,2956(5) <sup>e</sup>	2,446	2,312(3) <sup>f</sup>
Ru-X	2,546 2,547	2,5396(15) <sup>a</sup> 2,5627(10) <sup>b</sup> 2,521(4) <sup>c</sup>	2,718 2,711	2,6763(14) <sup>d</sup> 2,6779(4) <sup>e</sup>	2,905 2,899	2,895(2) <sup>f</sup>
Ru-O <sup>g</sup>	2,07	2,029(4) <sup>a</sup> 2,026(3) <sup>b</sup> 2,01(1) <sup>c</sup>	2,07	2,027(5) <sup>d</sup> 2,027(2) <sup>e</sup>	2,07	2,035(14) <sup>f</sup>
Ru-Ru-X	174,57° 174,58°	177,29°(4) <sup>a</sup> 178,86°(3) <sup>b</sup> 176,2°(1) <sup>c</sup>	174,82° 174,69°	177,10°(6) <sup>d</sup> 177,12°(19) <sup>e</sup>	174,15° 173,88°	176,25°(11) <sup>f</sup>
O-Ru-Ru <sup>g</sup>	92°	89,80°(12) <sup>a</sup> 89,03°(8) <sup>b</sup>	92°	89,17°(15) <sup>d</sup> 89,19°(6) <sup>e</sup>	92°	89,16°(4) <sup>f</sup>

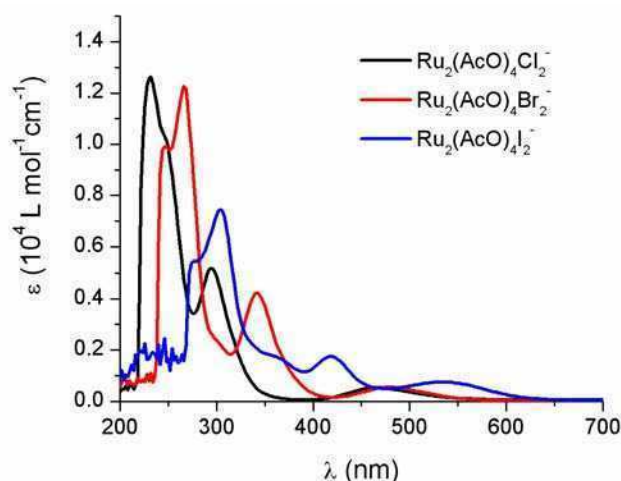
a: valores para  $\text{NEt}_4[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{Cl}_2]^{54}$  b: valores para  $\text{PPh}_4[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{Cl}_2]^{54}$  c: valores para  $\text{Cs}[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{Cl}_2]^{40}$  d: valores para  $\text{NEt}_4[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{Br}_2]^{54}$  e: valores para  $\text{K}[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{Br}_2]^{54}$  f: valores para  $\text{PPh}_4[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{I}_2]^{54}$  g: se reportan los valores promedio ya que la desviación se encuentra por debajo de un 2%.

Se puede observar en la Tabla 3.7 que los parámetros optimizados presentan un acuerdo excelente con los valores experimentales salvo por el hecho de que la distancia Ru-Ru obtenida por cálculo es ligeramente más larga. Mostraremos en las siguientes secciones que los cálculos teóricos son capaces de reproducir muchas otras propiedades experimentales.

El mismo grado de acuerdo entre cálculo y experimento se observa para los modos vibracionales. En efecto, la vibración Ru-Ru ha sido detectada experimentalmente<sup>47,53</sup> a *ca.* 325-340  $\text{cm}^{-1}$  para los compuestos  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4\text{Cl}]_\infty$ ,  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4\text{Cl}_2]^-$ ,  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4\text{Br}]_\infty$  y  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4\text{Br}_2]^-$  y los cálculos arrojan los valores de 344, 339 y 347  $\text{cm}^{-1}$  para  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4\text{Cl}_2]^-$ ,  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4\text{Br}_2]^-$  y  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4\text{I}_2]^-$  respectivamente.

### 3.2.2 Espectroscopía electrónica

Se midió el espectro UV-vis en solución para las especies  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{X}_2]^-$ . Las mismas fueron generadas disolviendo el compuesto  $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{X}$  correspondiente en acetonitrilo (aproximadamente  $2 \times 10^{-4}$  M) conteniendo un exceso del haluro de tetrabutilamonio (TBAX) de manera de asegurar que ambas posiciones axiales estuvieran ocupadas por  $\text{X}^-$ . El solvente elegido fue acetonitrilo ya que todos los complejos son adecuadamente solubles y no desplaza al haluro de la posición de coordinación axial<sup>53</sup>. Los espectros medidos se muestran en la Figura 3.4.

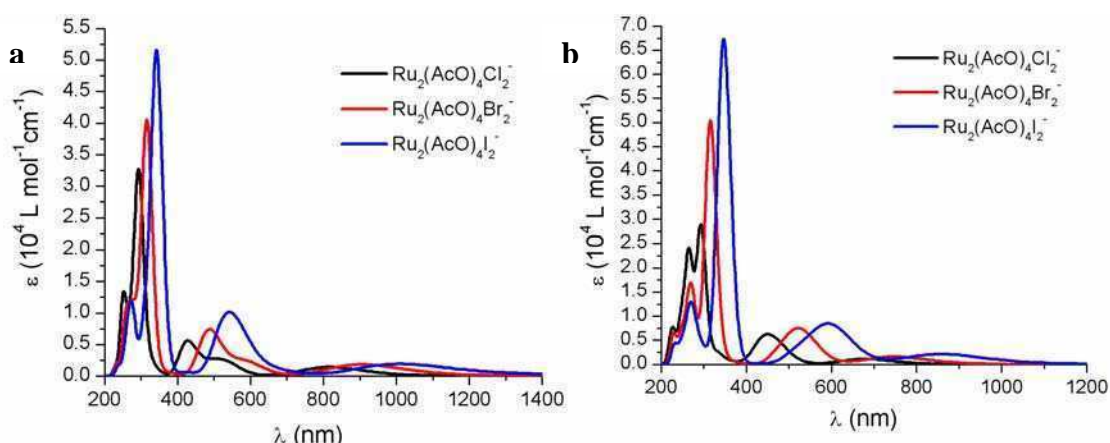


**Figura 3.4** Espectro UV-Vis medido experimentalmente para  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{X}_2]^-$  en acetonitrilo con un exceso de TBAX (X=Cl, Br, I).

Los espectros muestran en los tres casos, dos bandas en la región UV (232-246 nm y 296 nm para Cl<sup>-</sup>, 246-266 nm y 342 nm para Br<sup>-</sup> y 278-304 nm y 418 nm para I<sup>-</sup>) y una banda en la región del visible. Se puede observar fácilmente un corrimiento hacia el rojo de las bandas situadas en la región UV a medida que se progresa en la serie. Por el contrario, la banda en la región del visible es muy poco sensible a la identidad del ligando axial. Esta última banda aparece a 464-468 nm para el derivado clorado, está apenas corrida hacia el rojo para el derivado bromado (474-480 nm) y muestra un corrimiento algo más pronunciado para el derivado iodado (545-566 nm). Los datos obtenidos son consistentes con publicaciones previas, en las que ya se había reportado la misma tendencia al cambiar el halógeno<sup>53,54</sup>.

En la zona del UV, la banda más energética ha sido asignada, en general, a una transición TCLM  $\sigma(X) \rightarrow \sigma^*(Ru_2)$ , mientras que la otra ha sido asignada a una transición  $\pi(X) \rightarrow \pi^*(Ru_2)^{53}$ . La banda que aparece a 460-550 nm ha sido asignada a una transición  $\pi(RuO, Ru_2) \rightarrow \pi^*(Ru_2)^{53}$ . Estas son las únicas bandas de intensidad significativa en los espectros tomados hasta 800 nm. Sin embargo, otras bandas a 630-700 y alrededor de 1130 nm han sido reportadas previamente y asignadas a transiciones  $\sigma(X) \rightarrow \pi^*(Ru_2)$  y  $\delta(Ru_2) \rightarrow \delta^*(Ru_2)$  respectivamente<sup>53</sup>. Las asignaciones serán discutidas en la siguiente sección.

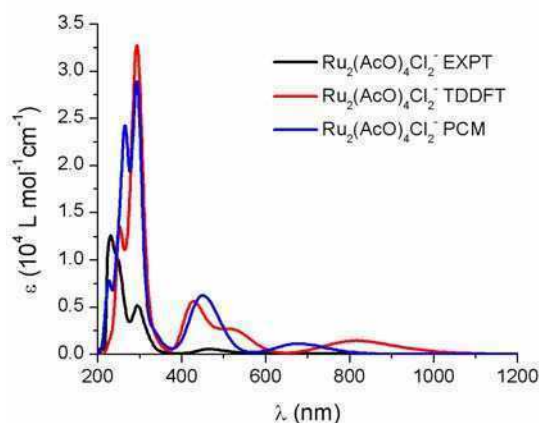
Se simularon los espectros electrónicos para las geometrías moleculares optimizadas a través de cálculos TDDFT. Los espectros obtenidos para los tres compuestos se muestran en la Figura 3.5a donde puede observarse el esperado corrimiento hacia el rojo. La única diferencia entre los resultados experimentales y los teóricos es que la teoría predice un corrimiento significativo de la banda en el visible al ir de Cl a Br que no se observa en el experimento.



**Figura 3.5** Espectros UV-Vis calculados para  $[Ru_2(\mu-O_2CCH_3)_4X_2]^-$  (X=Cl, Br, I) **a-** para la especie no solvatada (TDDFT) **b-** para la especie solvatada en acetonitrilo (TDDFT-PCM).

También se realizó una serie de cálculos TDDFT-PCM para evaluar la influencia del solvente (acetonitrilo) en los espectros calculados. Los resultados se muestran en la Figura 3.5b. Salvo por un muy pequeño corrimiento hacia el violeta de las bandas en el IR cercano, los espectros calculados en vacío y en solución no difieren significativamente entre sí y se sigue observando claramente el corrimiento hacia el rojo para la serie Cl-Br-I.

Los espectros experimentales para cada compuesto pudieron ser reproducidos satisfactoriamente por los cálculos pero se observan diferencias crecientes entre los mismos al ir de Cl hacia I. El espectro experimental y los dos espectros calculados para  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{Cl}_2]^-$  se muestran superpuestos en la Figura 3.6.



**Figura 3.6** Espectros UV-vis calculados (solvatado y no solvatado) y espectro UV-vis experimental para  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{Cl}_2]^-$ .

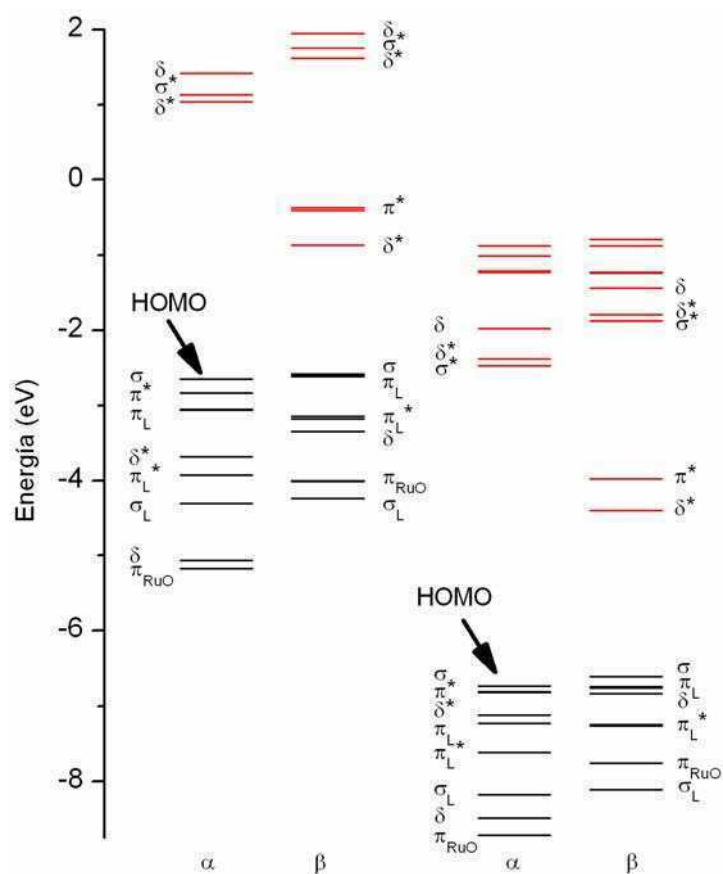
### 3.2.3 Estructura electrónica

Con el objetivo de comprender más profundamente la naturaleza de las transiciones observadas, se discutirá en detalle la estructura electrónica para  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{Cl}_2]^-$  en vacío y en solución. Para este complejo, ambas estructuras electrónicas se presentan en un diagrama de orbitales moleculares (OMs) de capa abierta (Figura 3.7) y algunos OMs seleccionados se muestran en la Figura 3.8.

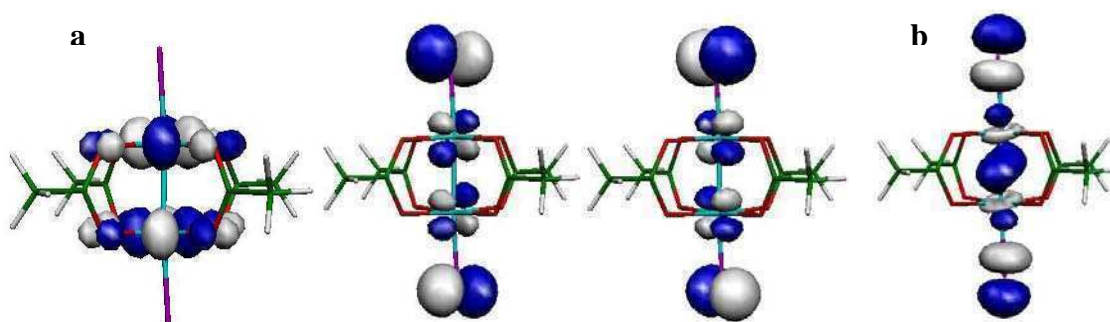
En vacío, el orbital molecular ocupado de más alta energía (HOMO) de simetría  $\sigma$  se encuentra a -2,6 eV tanto para la rama  $\alpha$  como para la  $\beta$  y resulta de una combinación entre el orbital  $d_{xz}^2$  en el Ru y los orbitales  $p_x$  en el Cl. Este orbital puede considerarse doblemente ocupado ya que sus componentes  $\alpha$  y  $\beta$  tienen la misma parte espacial y están casi degenerados. Esta estructura es consistente con publicaciones previas<sup>18,20,28</sup> que le asignan a los orbitales magnéticos un carácter  $\delta^*$  y  $\pi^*$  sobre el  $\text{Ru}_2$ .

Al incluir el solvente, se observa un corrimiento de todos los orbitales hacia menores energías. Además, el orden de los mismos se ve ligeramente alterado como puede verse en

la Figura 3.7. En la rama  $\alpha$ , el OM  $\delta^*$  aparece ahora a energías más altas que el  $\pi_L$  sobre el Cl. Por otro lado, el orbital  $\delta$  en la rama  $\beta$  aparece a mayor energía que el  $\pi_L^*$ .

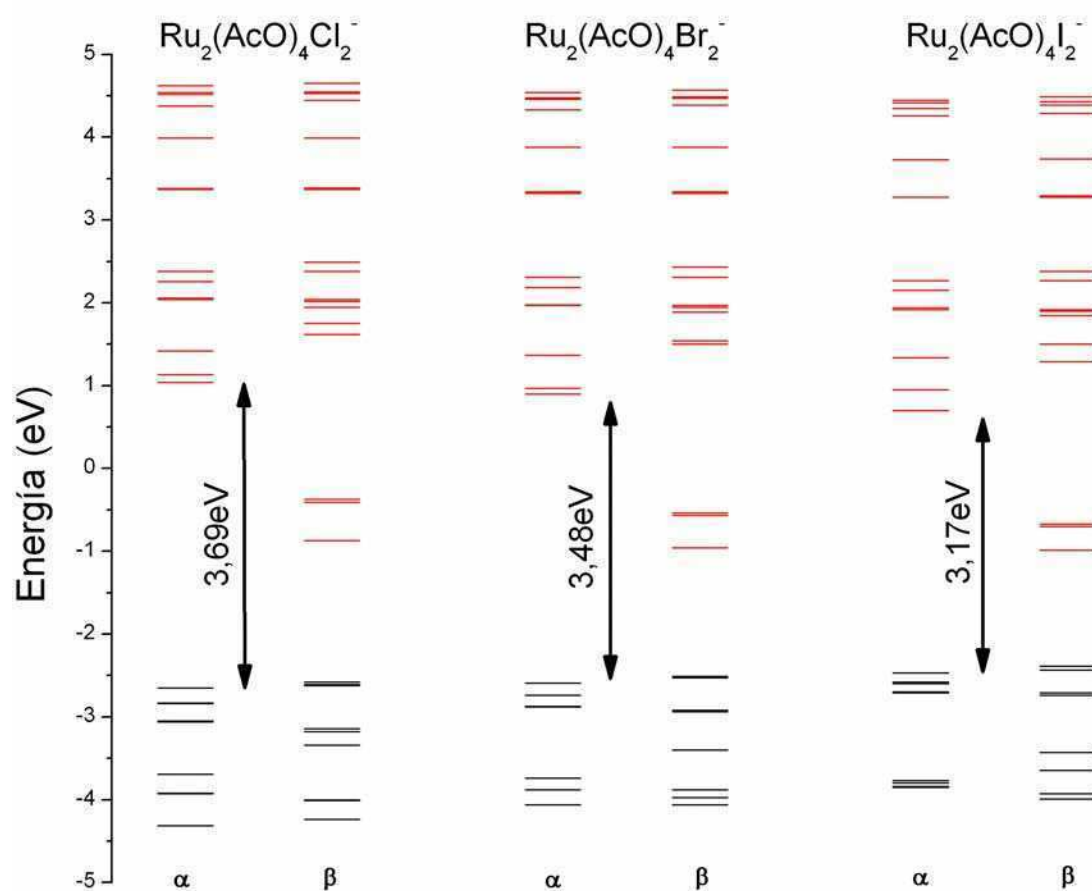


**Figura 3.7** Estructura electrónica de capa abierta calculada para  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{Cl}_2]^-$  en vacío (izquierda) y en solución (derecha). En negro se muestran los OM ocupados y en rojo los OM vacíos.



**Figura 3.8**  $\alpha$  OMs seleccionados para  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{Cl}_2]^-$  en vacío **a-** SOMOs  $\delta^*$  y ambos  $\pi^*$  **b-** HOMO  $\sigma$ .

Los cálculos de estructura electrónica para los tres complejos en vacío se presentan en un diagrama de OM de capa abierta (Figura 3.9) con el objetivo de ilustrar las diferencias observadas al cambiar el ligando axial. El orden de los OMs es esencialmente el mismo para las tres especies pero la diferencia de energía entre HOMO y LUMO disminuye al ir de Cl a I. Por ejemplo, para la rama  $\alpha$ , el  $\text{gap } \sigma - \sigma^*$  difiere en 0,52 eV al ir de un compuesto al otro. Estas diferencias son significativas a la hora de entender los diferentes espectros obtenidos.



**Figura 3.9** Cálculos de estructura electrónica para  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{X}_2]^-$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) realizados en vacío. En negro se muestran los OM ocupados y en rojo los OM vacíos.

Las transiciones ópticas calculadas más representativas para  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{Cl}_2]^-$  (ver Figura 3.5) se listan en la Tabla 3.8. Las correspondientes a  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{X}_2]^-$  (X= Br, I) se listan en la Tabla 3.9.

**Tabla 3.8** Transiciones ópticas calculadas más relevantes para  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{Cl}_2]^-$ .

TDDFT				TDDFT – PCM			
$\lambda$ (nm)	f	Asign.	%	$\lambda$ (nm)	f	Asign.	%
812,4	0,018	$\pi_{\text{L}} \rightarrow \pi^*$	46	680,0	0,015	$\pi_{\text{L}} \rightarrow \pi^*$	52
		$\sigma \rightarrow \sigma^*$	34			$\sigma \rightarrow \sigma^*$	33
		$\delta \rightarrow \delta^*$	22			$\delta \rightarrow \delta^*$	11
529,5	0,026	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	84	475,0	0,042	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	99
		$\pi_{\text{RuO}} \rightarrow \pi^*$	11				
473,5	0,020	$\pi_{\text{RuO}} \rightarrow \pi^*$	58	439,2	0,062	$\pi_{\text{RuO}} \rightarrow \pi^*$	70
		$\sigma \rightarrow \sigma^*$	22			$\sigma \rightarrow \sigma^*$	17
425,7	0,071	$\sigma_{\text{L}} \rightarrow \pi^*$	80	332,6	0,015	$\text{pO} \rightarrow \pi^*$	92
300,8	0,113	$\pi^* \rightarrow \text{pCO}$	62	331,9	0,015	$\text{pO} \rightarrow \pi^*$	92
297,8	0,017	$\pi^* \rightarrow \text{pCO}$	92	293,9	0,353	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	47
						$\pi_{\text{RuO}} \rightarrow \pi^*$	46
292,7	0,251	$\pi^* \rightarrow \text{pCO}$	35	266,2	0,13	$\delta \rightarrow \text{pCO}$	95
286,9	0,024	$\pi_{\text{L}} \rightarrow \text{pCO}$	57	265,2	0,15	$\pi_{\text{RuCO}} \rightarrow \pi^*$	50

**Tabla 3.9** Transiciones ópticas calculadas más relevantes para  
 $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{X}_2]^-$  (X=Br, I)

	TDDFT				TDDFT – PCM			
	$\lambda$ (nm)	f	Asign.	%	$\lambda$ (nm)	f	Asign.	%
Br	589,0	0,029	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	69	530,4	0,087	$\sigma \rightarrow \pi^*$	75
			$\pi_{\text{RuO}} \rightarrow \pi^*$	30			$\pi_{\text{RuO}} \rightarrow \pi^*$	24
	484,9	0,092	$\pi_{\text{RuO}} \rightarrow \pi^*$	30	485,3	0,023	$\pi_{\text{RuO}} \rightarrow \pi^*$	39
			$\sigma_{\text{L}} \rightarrow \pi^*$	48			$\sigma \rightarrow \sigma^*$	34
	321,8	0,032	$\sigma \rightarrow \text{CO}_2$	90	315,6	0,668	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	52
	320,2	0,020	$\sigma \rightarrow \text{CO}_2$	90	293,9	0,017	$\text{pO} \rightarrow \pi^*$	70
	318,9	0,117	$\text{pO} \rightarrow \pi^*$	59	293,9	0,017	$\text{pO} \rightarrow \pi^*$	70
	317,8	0,224	$\text{pO} \rightarrow \pi^*$	22				
	317,6	0,067	$\text{pO} \rightarrow \pi^*$	58				
	307,6	0,022	$\pi^* \rightarrow \text{pCO}$	64				
	304,6	0,091	$\pi^* \rightarrow \text{pCO}$	69				
I	1009,7	0,026	$\pi_{\text{L}} \rightarrow \pi^*$	49	858,8	0,029	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	20
			$\sigma \rightarrow \sigma^*$	25			$\pi_{\text{L}} \rightarrow \pi^*$	62
			$\delta \rightarrow \delta^*$	28				
	574,1	0,045	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	31	603,4	0,071	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	62
			$\sigma_{\text{L}} \rightarrow \pi^*$	22			$\sigma_{\text{L}} \rightarrow \pi^*$	27
			$\pi^* \rightarrow \sigma^*$	23				
	534,8	0,047	$\pi_{\text{RuO}} \rightarrow \pi^*$	15	589,7	0,036	$\sigma_{\text{L}} \rightarrow \pi^*$	84
			$\sigma_{\text{L}} \rightarrow \delta^*$	12			$\sigma \rightarrow \sigma^*$	23
			$\pi^* \rightarrow \delta^*$	23				
	527,1	0,058	$\pi_{\text{RuO}} \rightarrow \pi^*$	33	524,9	0,036	$\pi_{\text{RuO}} \rightarrow \pi^*$	46
			$\pi^* \rightarrow \delta^*$	23			$\sigma^* \rightarrow \sigma^*$	42
	343,6	0,611	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	39	346,9	0,905	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	56
	338,0	0,046	$\text{pO} \rightarrow \delta^*$	75	297,5	0,017	$\text{pO} \rightarrow \pi^*$	75
	320,1	0,022	$\pi^* \rightarrow \text{pCO}$	90	297,5	0,017	$\text{pO} \rightarrow \pi^*$	76
	316,1	0,032	$\text{pO} \rightarrow \delta^*$	52				
			$\pi^* \rightarrow \text{pCO}$	35				
	309,3	0,053	$\pi^* \rightarrow \text{pCO}$	74				



En primer lugar, se discutirán los resultados obtenidos para  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{Cl}_2]^-$ . Para esto analizaremos los cálculos realizados con TDDFT-PCM ya que son más representativos del sistema real.

La transición a 681 nm, la única con una intensidad significativa por encima de los 600 nm, presenta un carácter mixto:  $\pi_{\text{L}} \rightarrow \pi^*$  (52%),  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  (33%) y  $\delta \rightarrow \delta^*$  (11%). Esta banda no fue observada al medir el espectro electrónico ya que presenta una absorptividad molar muy pequeña.

La absorción a 460 nm no está originada por una única transición sino que está compuesta por dos transiciones de carácter mixto. La transición más intensa que compone esta banda tiene un carácter  $\pi_{\text{RuO}} \rightarrow \pi^*$  dominante, consistente con asignaciones previas.

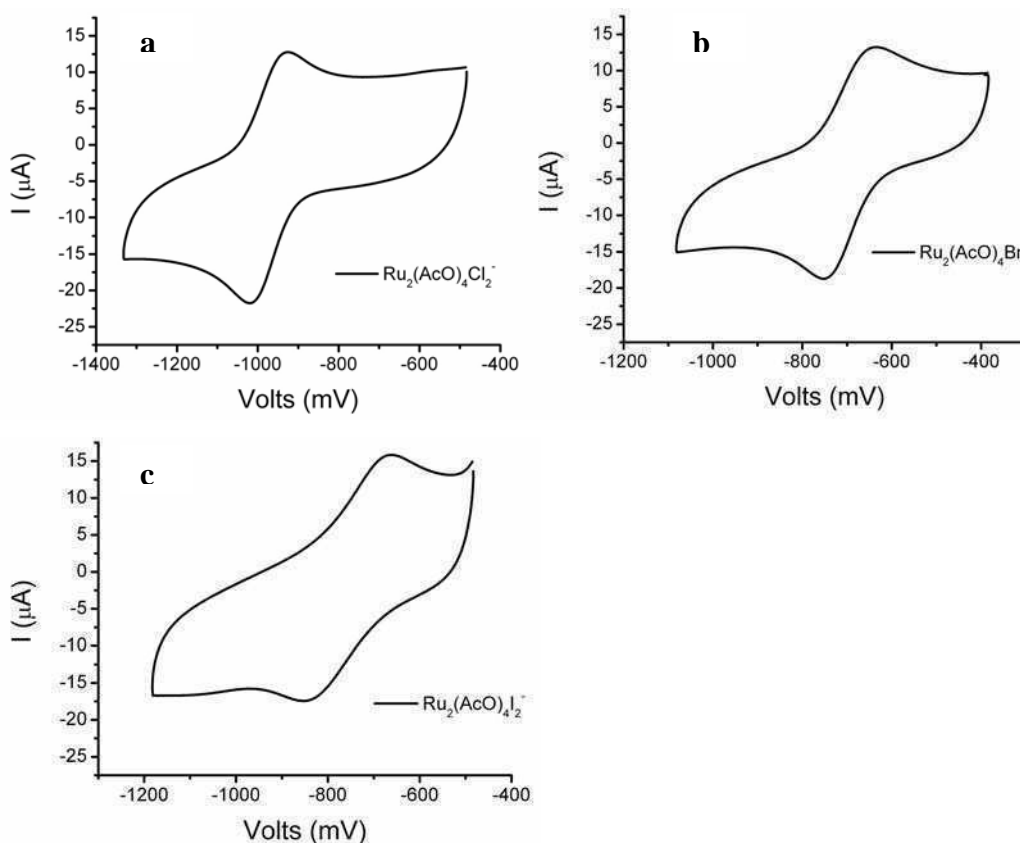
Por debajo de 350 nm, los cálculos predicen un gran número de transiciones posibles de intensidad significativa. Esto es consistente con el espectro experimental que muestra en esta región dos bandas intensas. La asignación de las mismas es difícil ya que están compuestas por un gran número de transiciones solapadas incluyendo la esperada TCLM  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ . Anteriormente, se había asignado una de estas bandas a una transición TCLM  $\pi_{\text{L}} \rightarrow \pi^*$  sobre la base de la baja intensidad de esta banda comparada a la transición  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  encontrada en compuestos de Rh relacionados<sup>53</sup>. Este resultado no está avalado por nuestros cálculos que predicen que esta transición aparece a energías mucho más bajas y son consistentes con lo predicho por Norman *et al*<sup>18</sup>.

Las asignaciones para los otros dos complejos pueden ser analizadas de manera equivalente.

### 3.2.4 Electroquímica

Se realizaron voltametrías cíclicas para esta serie de compuestos. Las mismas mostraron en todos los casos una única reducción cuasi-reversible de un electrón, la que se vuelve menos reversible al ir de Cl a I. La cupla  $\text{Ru}_2^{5+/4+}$  para  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{Cl}_2]^-$  presentó un potencial de media onda  $E_{1/2} = -0,97$  V vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  ( $E_{1/2} = -0,46$  V vs  $\text{AgCl}/\text{Ag}$ ), Figura 3.10a, que es consistente con resultados previos publicados para el mismo complejo<sup>55</sup>. Para los otros complejos se observó un corrimiento anódico ( $E_{1/2} = -0,71$  V vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  para el derivado bromado y  $E_{1/2} = -0,74$  V vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  para el derivado iodado) generalmente asociado a un ligando menos donador<sup>55</sup>, Figura 3.10b y Figura 3.10c. Este corrimiento en  $E_{1/2}$  está de

acuerdo con la variación del número donador (DN) del ligando axial (DN en acetonitrilo = 34,9, 32,5 y 27,7 para Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> y I<sup>-</sup> respectivamente<sup>56</sup>), una tendencia que ya había sido observada para ligandos axiales que coordinan vía N<sup>55</sup>.



**Figura 3.10** Voltametrías cíclicas vs Fc<sup>+</sup>/Fc para **a-** [Ru<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>-</sup> **b-** [Ru<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>]<sup>-</sup> **c-** [Ru<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>I<sub>2</sub>]<sup>-</sup> realizadas en AcN.

Esta dependencia del E<sub>1/2</sub> con DN es consistente tanto con el corrimiento de energía del OM δ\* (donde se supone que se ubica el electrón adicional) como con la variación de la densidad electrónica en el centro Ru-Ru (Tabla 3.10). Esto último es consecuencia tanto de efectos σ (la distribución de densidad electrónica en el OM σ, σ\* Ru-Ru) como de efectos π (los OM π\* y δ\* se encuentran más bajos en energía para los derivados de Br<sup>-</sup> y I<sup>-</sup> que para los derivados de Cl<sup>-</sup> debido a un solapamiento más pobre y menor correlación energética). Los potenciales de reducción no fueron calculados de forma teórica ya que la incertidumbre del método para complejos de rutenio se encuentra entre 0,2 y 0,6 V<sup>57</sup> por lo que es superior a la variación del potencial a lo largo de la serie estudiada.

**Tabla 3.10** Cargas atómicas de Mulliken y densidades atómicas de spin de Mulliken sobre un átomo Ru calculadas para complejos no solvatados.

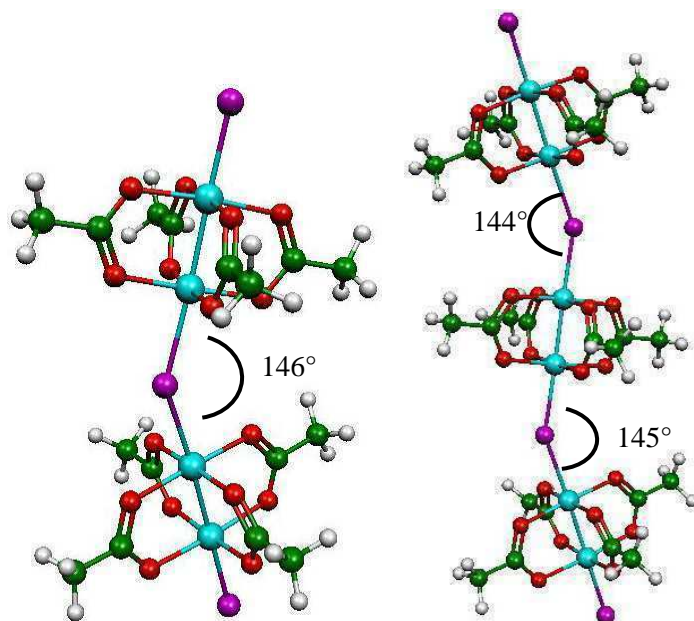
Compuesto	Carga total	Densidad de spin
$[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{Cl}_2]^-$	0,31	1,34
$[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{Br}_2]^-$	0,33	1,30
$[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{I}_2]^-$	0,34	1,28

### 3.3 Conformación de oligómeros $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{X}]_n$

La conformación de las cadenas  $\text{--Ru}_2\text{--Cl--Ru}_2\text{--}$  en sistemas extendidos afecta dos aspectos básicos de estos compuestos: sus propiedades mesogénicas y sus propiedades magnéticas. En estado cristalino, el ángulo que se observa experimentalmente varía entre  $115^\circ$  y  $180^\circ$  y no es directamente dependiente del carboxilato alifático ya que se han observado diferentes polimorfos para el mismo compuesto. Este ángulo ha demostrado ser el parámetro clave a la hora de determinar la extensión de la interacción antiferromagnética en los compuestos  $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4\text{Cl}$ <sup>52,58</sup>. Los aspectos estructurales de la fase CL de los derivados de cadena larga han sido estudiados previamente por una combinación de diferentes técnicas como difracción de rayos X en la fase CL, sondas locales (Raman resonante, IR, magnetismo moleculares, EXAFS), estudios volumétricos y estructuras cristalinas de análogos no mesogénicos. Con estos resultados como base, se ha propuesto en el grupo un modelo para la organización supramolecular de estas fases cuyo punto central consiste en proponer una estructura en zig-zag de las cadenas poliméricas<sup>59-61</sup>. Sin embargo, hasta el momento no se han propuesto explicaciones detalladas para el polimorfismo cristalino observado en estos compuestos ni para las variaciones en el ángulo Ru-Cl-Ru encontradas al cambiar la naturaleza del ligando ecuatorial o el estado de agregación. Se ha propuesto<sup>59,61</sup> que este ángulo resulta de un compromiso entre el empaquetamiento, el solapamiento de orbitales y la microsegregación. De manera de aclarar la influencia de estos factores sobre la conformación de la cadena polimérica, se encaró un estudio computacional cuyos resultados se presentan a continuación.

### 3.3.1 Estructura molecular

Se optimizaron las geometrías de dos oligómeros: un dímero  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{Cl}]_2\text{Cl}^-$  y un trímero  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{Cl}]_3\text{Cl}^-$ . Ambas geometrías convergieron a estructuras en zig-zag (Figura 3.11) con ángulos Ru-Cl-Ru de  $146^\circ$  para el dímero y de  $144^\circ$ - $145^\circ$  para el trímero (Tabla 3.11).



**Figura 3.11** Oligómeros optimizados:  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{Cl}]_2\text{Cl}^-$  (dímero, izquierda) y  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{Cl}]_3\text{Cl}^-$  (trímero, derecha). Colores: Ru: celeste; Cl: violeta; O: rojo; C: verde; H: blanco

**Tabla 3.11** Comparación entre los valores calculados para las distancias de enlace (Å) y los ángulos de  $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{Cl}]_2\text{Cl}^-$  y  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{Cl}]_3\text{Cl}^-$ .

Parámetro	$\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{Cl}]_2\text{Cl}^-$	$[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{Cl}]_3\text{Cl}^-$
Ru-Ru	2,41	2,40
Ru-Cl <sub>p</sub>	2,68	2,61-2,73
Ru-Cl <sub>t</sub>	2,51	2,49
Ru-Cl <sub>p</sub> -Ru	$146^\circ$	$144^\circ$ - $145^\circ$
Ru-Ru-Cl <sub>t</sub>	$179^\circ$	$179^\circ$

Cl<sub>p</sub>= Cl puente Cl<sub>t</sub>= Cl terminal

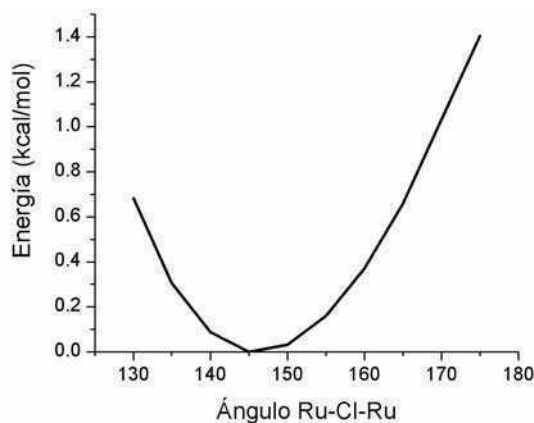
En otras palabras, los cálculos mecano-cuánticos predicen conformaciones en zig-zag para ambos oligómeros con ángulos Ru-Cl-Ru alrededor de 145°. Como estamos considerando oligómeros y no una red cristalina, el empaquetamiento no parece ser uno de los factores principales al tratar de entender por qué la conformación en zig-zag prevalece sobre la lineal. Por el contrario, la estructura electrónica parece ejercer una importante contribución en este aspecto.

El único compuesto para el cual se encontró cristalográficamente un ángulo de esta magnitud es  $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_4\text{Cl}$  (142°) que a su vez representa el mayor homólogo cuya estructura ha podido ser resuelta. Si se analizan las estructuras cristalográficas publicadas para los compuestos  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4\text{Cl}]_\infty$ , se ve que si bien el rango de variación se extiende entre 110° y 180°, la mayoría de estos compuestos presentan ángulos Ru-Cl-Ru en el rango 110°-130° o bien muy próximos a 180°<sup>52</sup>. Los compuestos cuyos carboxilatos ecuatoriales poseen cadenas alifáticas cortas ( $\leq 4$  átomos de C) o cadenas alifáticas largas (6 C) pero rígidas presentan ángulos entre 118° y 125°<sup>62-65</sup>. Sin embargo, los derivados de cadenas cortas presentan, en algunos casos, la conformación lineal que también ha sido observada con derivados rígidos y voluminosos<sup>40,66-68</sup>. En los casos donde más de una conformación fue observada para el mismo compuesto, los cristales habían sido obtenidos en diferentes solventes; por ejemplo, metanol<sup>40</sup> y ácido acético<sup>62</sup> en el caso de  $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{Cl}$ .

El compuesto  $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_4\text{Cl}$  parece ser particular en el sentido de que es el único compuesto con cadenas alifáticas largas y flexibles cuya estructura ha podido ser resuelta y es el único cuyo ángulo Ru-Cl-Ru se aproxima al valor obtenido al optimizar la geometría. Parece lógico suponer que podría existir una conexión entre estos dos hechos.

### 3.3.2 Superficie de energía potencial

Para estimar la cantidad de energía necesaria para ir de la conformación en zig-zag a la lineal en el oligómero, se exploró la superficie de energía potencial al variar el ángulo Ru-Cl-Ru entre 130° y 180° (Figura 3.12). Se encontró que sólo 1,5 kcal/mol son necesarias para moverse a lo largo de la superficie desde la conformación en zig-zag (145°) hacia tanto la conformación lineal (180°) como la conformación en zig-zag pero con ángulos menores (*ca.* 130°).



**Figura 3.12** Superficie de energía potencial obtenida al variar el ángulo Ru-Cl-Ru entre 130° y 180° para  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{Cl}]_2\text{Cl}^-$ .

Esta energía puede ser provista por efectos de empaquetamiento y está cerca de la energía correspondiente a las transiciones *trans-gauche* para las cadenas alifáticas (ca. 0,8-0,9 kcal/mol de unidades  $\text{CH}_2$ ). Lo que resulta interesante es que justamente la estructura del compuesto  $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_4\text{Cl}$  exhibe conformaciones *gauche* en los enlaces C2-C3 de dos de sus cuatro cadenas alifáticas. Esto podría proveer una interpretación para la conexión sugerida entre el largo de la cadena ecuatorial y el ángulo Ru-Cl-Ru.

### 3.4 Conclusiones

La metodología mecano-cuántica elegida resultó una herramienta adecuada para estudiar los carboxilatos bimetálicos de rodio y rutenio de variada complejidad tales como especies no solvatadas, bisaductos coordinados axialmente y oligómeros. Las propiedades predichas, estructura molecular, modos vibracionales, estructura electrónica y espectros electrónicos, resultaron consistentes con las medidas experimentalmente previamente a este trabajo.

Más aún, la metodología validada de esta manera, resultó útil para interpretar tendencias en propiedades de bisaductos  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4\text{X}_2]^-$ , tales como espectroscopía UV-Vis y electroquímica, y para analizar aspectos conformacionales de los encadenamientos poliméricos en fase condensada. Se retomará el análisis de este último punto más adelante con otro enfoque en el capítulo 6.

El hecho de que también funcione bien para  $\text{Rh}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$  permite proponerla como herramienta para analizar o predecir propiedades tales como fuerza de enlace con los

ligandos axiales, tema de interés en los distintos ámbitos de aplicación de estos compuestos (propiedades bioquímicas, catálisis, etc.), aunque fuera del alcance de las propiedades de interés de esta tesis.

En el capítulo 5, se utilizará esta metodología desarrollada y validada para formular predicciones en cuanto a propiedades de estos compuestos que guíen o faciliten el trabajo experimental, centrando el interés en la interacción entre centros bimetalicos a lo largo del encadenamiento polimérico. Previamente, en el capítulo 4, se mostrará en compuestos con estructura electrónica más sencilla cómo puede abordarse computacionalmente la interacción entre centros de spin a través del formalismo *broken symmetry*.

### 3.5 Referencias

- [1] Callot, H.J.; Metz, F. *Tetrahedron* **1985**, *50*, 109.
- [2] Boyar, E.B.; Robinson, S.D. *Coord. Chem. Rev.* **1983**, *50*, 109.
- [3] Christoph, G.G.; Koh, Y.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1422.
- [4] Cotton, F.A.; Feng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3387.
- [5] Norman, J.G.; Jr.; Kolari, H.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 791.
- [6] Sizova, O.V.; Ivanova, N.V. *Russian Journal of Coordination Chemistry* **2006**, *32*, 444.
- [7] Kitamura, H.; Ozawa, T.; Jitsukawa, K.; Matsuda, H.; Aoyama, Y.; Einaga, H. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3294.
- [8] Clark, R.J.H.; Hempleman, A.J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2601.
- [9] Drago, R.S.; Tanner, S.P.; Richman, R.M.; Long, J.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2897.
- [10] Bear, J.L.; Kitchens, J.; Willcott III, M.R. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1971**, *33*, 3479.
- [11] Aquino, M. A. S. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *170*, 141.
- [12] Aquino, M. A. S. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1025.
- [13] Angaridis, P. en *Multiple Bonds between Metal Atoms*, Cotton, F. A.; Murillo, C. A.; Walton, R. A. Eds.; 3ra Edición; Springer Science and Business Media Inc.: New York, 2005; 377.
- [14] Pruchnik, F.P.; Jakimowicz, P.; Civnik, Z.; Stanislawek, K.; Oro, L.A.; Tejel, C.; Ciriano, M.A. *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, *4*, 19.
- [15] Slater, J.C. *Quantum Theory of Molecules and Solids*; McGraw-Hill: New York, 1974, Vol. 4.
- [16] Johnson, K.H. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1975**, *26*, 39.

- [17] Cotton, F.A. *Acc. Chem. Res.* **1969**, 2, 240.
- [18] Norman, J.G.; Renzoni, G.E.; Case, D.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5256.
- [19] Quelch, G.E.; Hillier, I.H.; Guest, M. F. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3075.
- [20] Estiú, G.; Cukiernik, F.D.; Maldivi, P.; Poizat, O. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3030.
- [21] Wesemann, J.L.; Chisholm, M. H. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3258.
- [22] Norman, J.G.; Kolari, H.J.; Gray, H.B.; Trogler, W.C. *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 987.
- [23] Benard, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 10, 2354.
- [24] Cotton, F.A.; Cowley, A.H.; Feng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1795.
- [25] Cotton, F.A.; Feng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7514.
- [26] Cotton, F.A.; Feng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3387.
- [27] Bursten, B.E.; Chisholm, M.H.; Acchioli, J.S. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5571.
- [28] Sizova, O.V.; Skripnikov, L.V.; Sokolov, A.Y.; Lyubimova, O.O. *Journal of Structural Chemistry* **2007**, 48, 28.
- [29] Ziegler, T. *Chem. Rev.* **1991**, 91, 651.
- [30] Labanowski, J.; Andzelm, J. Eds. *Theory and applications of Density Functional approaches to Chemistry*; Springer-Verlag: Berlin, 1990.
- [31] Li, J.; Schreckenbach, G.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 486.
- [32] Daul, C.; Baerenas, E.J.; Vernooijs, P. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3538.
- [33] Perdew, P.W. *Phys. Rev.* **1986**, B33, 8800. *Phys. Rev.* **1986**, B34, 7406 (erratum).
- [34] Perdew, P.W. *Phys. Rev.* **1986**, B33, 8822.
- [35] Becke, A.D. *Phys. Rev.* **1986**, A38, 3098.
- [36] Becke, A.D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [37] Hay, P.J.; Wadt, W.R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270.
- [38] Wadt, W.R.; Hay, P.J. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 284.
- [39] Hay, P.J.; Wadt, W.R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299.
- [40] Bino, A.; Cotton, F.A.; Felthouse T.R. *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2599, corregida por Marsh, R.E.; Schomaker, V. *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 303.
- [41] Drysdale, K.D.; Beck, E.J.; Cameron, T.S.; Robertson, K.N.; Aquino, M.A.S. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 256, 243.
- [42] Lindsay, A.J.; Wilkinson, G.; Motevalli, M.; Hursthouse, M.B. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 2321.
- [43] Cotton, F.A.; DeBoer, B.G.; LaPrade, M.D.; Pipal, J.R.; Ucko, D.A. *Acta Cryst. B* **1971**, 27, 1664.



- [44] Cukiernik, F.D.; Ibn-Elhaj, M.; Chaia, Z.D.; Marchon, J.C.; Giroud-Godquin, A.M.; Guillon, D.; Skoulios, A.; Maldivi, P. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 83.
- [45] Cukiernik, F.D.; Giroud-Godquin, A.M.; Maldivi, P.; Marchon, J.C. *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *215*, 203.
- [46] Beck, E.J.; Drysdale, K.D.; Thompson, L.K.; Li, L.; Murphy, C.A.; Aquino, M.A.S. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *279*, 121.
- [47] Clark, R.J.H.; Ferris, L.T.H. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2579.
- [48] Larson, E.M.; Brown, T.M.; Von Dreele, R.B. *Acta Cryst. B* **1986**, *42*, 533.
- [49] Cotton, F.A.; Ren, T.; Eglin, J.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3439.
- [50] Cotton, F.A.; Murillo, C.A.; Walton, R.A. *Multiple Bonds between Metal Atoms*, 3ra Ed.; Springer Science and Business Media Inc.: New York, 2005.
- [51] Miskowski, V.M.; Schaefer, W.P.; Sadeghi, B.; Santarsiero, B.D.; Gray, H.B. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1154.
- [52] Mikuriya, M.; Yoshioka, D.; Handa, M. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2194.
- [53] Miskowski, V.M.; Gray, H.B. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2501.
- [54] Barral, M.C.; Gonzalez-Prieto, R.; Herrero, S.; Jimenez-Aparicio, R.; Priego, J.L.; Torres, M.R.; Urbanos, F. A. *Polyhedron* **2005**, *24*, 239.
- [55] Vamvounis, G.; Caplan, J.F.; Cameron, T.S.; Robertson, K.N.; Aquino, M.A.S. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *304*, 87.
- [56] Linert, W.; Jameson, R.F.; Taha, A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3181.
- [57] Chiorescu, I.; Deubel, D.V.; Arion, V.B.; Keppler, B.K. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 499.
- [58] Cukiernik, F.D.; Luneau, D.; Marchon, J.C.; Maldivi, P. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3698.
- [59] Rusjan, M.; Donnio, B.; Heinrich, B.; Cukiernik, F.D.; Guillon, D. *Langmuir* **2002**, *18*, 10116.
- [60] Chaia, Z.D.; Heinrich, B.; Cukiernik, F.D.; Guillon, D. *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* **1999**, *330*, 213.
- [61] Chaia, Z.D.; Rusjan, M.C.; Castro, M.A.; Donnio, B.; Heinrich, B.; Guillon, D.; Baggio, R.F.; Cukiernik, F.D. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2981.
- [62] Togano, T.; Mukaida, M.; Nomura, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 2085.
- [63] Bennett, M.J.; Caulton, K.G.; Cotton, F.A. *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1.
- [64] McCann, M.; Carvill, A.; Guinan, P.; Higgins, P.; Campbell, J.; Ryan, H.; Walsh, M.; Ferguson, G.; Gallagher, J. *Polyhedron* **1991**, *10*, 2273.

- [65] Barral, M.C.; Jimenez-Aparicio, R.; Pérez-Quintanilla, D.; Priego, J.L.; Royer, E.C.; Torres, M.R.; Urbanos, F. A. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 65.
- [66] Martin, D.S.; Newman, R.A.; Vlasnik, L.M. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3404.
- [67] Cotton, F.A; Kim, Y.; Ren, T. *Polyhedron* **1993**, *12*, 607.
- [68] Das, B.K.; Chakravarty, R. *Polyhedron* **1991**, *10*, 491.



## **Capítulo 4**

### **Interacciones magnéticas en un carboxilato de cobre hexamérico**



---

## Capítulo 4

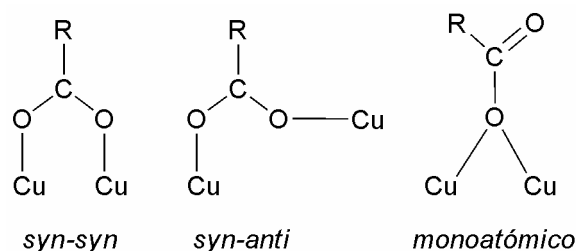
### Interacciones magnéticas en un carboxilato de cobre hexamérico

---

Al igual que los análogos de rodio y rutenio estudiados en el capítulo anterior, muchos de los carboxilatos de cobre conocidos, presentan una estructura binuclear de tipo *lantern*  $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{L}_x]$  ( $\text{RCO}_2^-$ : carboxilato ecuatorial; L: ligando axial,  $x = 0-2$ )<sup>1,2</sup> pero sin enlace metal-metal ya que el número de electrones determina que el orden de enlace sea nulo, ver introducción. Estos complejos constituyen sistemas particularmente valiosos para el estudio de sus propiedades magnéticas ya que cada Cu(II) presenta sólo un electrón desapareado – lo cual simplifica el análisis – y el puente carboxilato promueve un acoplamiento antiferromagnético (AF) significativo entre los centros  $S = 1/2$  (constantes de acoplamiento  $-J$  mayores a  $175 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>2-5</sup>. Los carboxilatos de cobre pueden presentar a su vez otro tipo de estructuras con variada nuclearidad y se han establecido correlaciones magneto-estructurales detalladas sobre estos sistemas<sup>5-12</sup>, con énfasis en el efecto que la geometría del puente carboxilato tiene sobre el tipo y magnitud de la interacción magnética.

La fuerte interacción AF observada en los sistemas binucleares de tipo *lantern* ha sido adjudicada a la configuración *syn-syn* de los puentes carboxilato, Esquema 4.1<sup>13</sup>. Cuando los mismos presentan configuración *syn-anti*, se han encontrado constantes AF mucho más pequeñas<sup>13,14</sup> e incluso se han observado interacciones ferromagnéticas (F)<sup>15</sup>. Esta diferencia puede ser interpretada cualitativamente utilizando modelos de OM<sup>16,17</sup> donde puede observarse que el solapamiento entre los orbitales magnéticos (en general  $d_{x^2-y^2}$  para una pirámide cuadrada o una geometría relacionada) a través del O-C-O es máximo para una configuración *syn-syn* y tiende a cero para una configuración *syn-anti*. Entonces, sistemas que presentan una configuración aproximadamente *syn-anti* podrían exhibir una interacción

débil AF o débil F. Si ambos tipos de puente están presentes en el mismo compuesto, el esquema de interacción resultante no es fácilmente predecible.



**Esquema 4.1** Conformaciones típicas en puentes carboxilato.

Un ejemplo de este último tipo de sistemas es la especie hexanuclear de cobre  $[\text{Cu}_6(3,4,5\text{-(CH}_3\text{CH}_2\text{O)}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2)_{12}]$  que aislamos accidentalmente en el marco de un estudio sistemático para entender la influencia del patrón de sustitución en el grupo arilo sobre las propiedades en benzoatos de cobre de tipo *lantern*. Resultó un caso interesante para estudiar, tanto experimental como teóricamente, los distintos roles que el grupo carboxilato puede cumplir en la interacción magnética entre centros metálicos. La red de puentes incluye puentes *syn-syn*, *syn-anti* y puentes monoatómicos (O puenteando centros Cu(II) distintos), Esquema 4.1. En los últimos años, un número significativo de especies de cobre con nuclearidad mayor a dos han sido reportadas<sup>18</sup>, pero sólo unos pocos compuestos hexanucleares con esferas de coordinación con O únicamente han sido caracterizadas apropiadamente<sup>19</sup>. Este es el primer ejemplo donde los átomos de O pertenecen exclusivamente al grupo carboxilo.

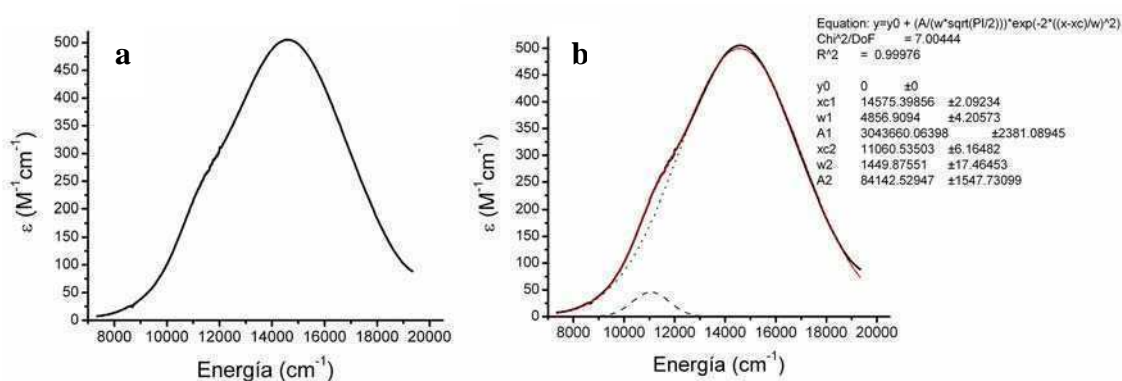
Se estudió en colaboración con el Dr. Leonardo Slep (DQIAQF-INQUIMAE-UBA) la estructura molecular y las propiedades magnéticas de esta nueva especie hexanuclear de cobre. Se analizó la dependencia con la temperatura de la susceptibilidad magnética utilizando un Hamiltoniano de spin adecuado que describa las posibles interacciones de intercambio entre los iones y se realizaron cálculos DFT seguidos de un análisis *Broken-symmetry* (BS) para obtener una interpretación cuántica de las interacciones magnéticas.

## 4.1 Caracterización estructural y magnética de $\text{Cu}_6((\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2)_{12}$

### 4.1.1 Síntesis y espectroscopía

El compuesto  $\text{Cu}_6(3,4,5-(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2)_{12}$  se sintetizó a partir de una solución de  $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en metanol y una solución de ácido 3,4,5-tri(etiloxi)benzoico en etanol. Los detalles de la síntesis se encuentran en la sección experimental. El precipitado azul-verdoso claro obtenido fue recristalizado de ciclohexano y caracterizado por análisis elemental y FTIR.

El espectro UV-vis del compuesto, medido en una solución 1,34 mM en cloroformo se presenta en forma de absorptividad molar ( $\epsilon$ ) en función de la energía en la Figura 4.1a. Se observa una banda centrada a aproximadamente  $14600 \text{ cm}^{-1}$  con un hombro a  $11000 \text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas se asignan a transiciones  $d-d$ <sup>20,21</sup>:  $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  y  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  respectivamente, Figura 4.2.



**Figura 4.1** **a-** Espectro UV-vis en  $\text{CHCl}_3$  para  $[\text{Cu}_6((\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2)_{12}]$ . **b-** Ajuste del espectro obtenido como suma de dos gaussianas (línea roja). Cada gaussianas se muestra en línea punteada.

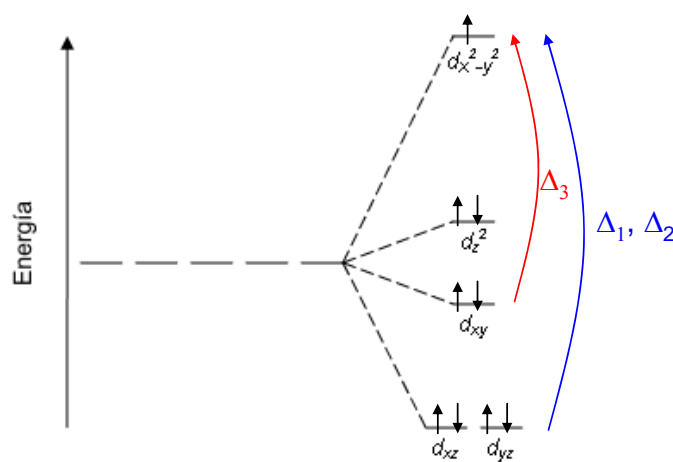
A partir de este espectro fue posible determinar las componentes del tensor  $g^{22}$ , útil para el posterior ajuste de los datos magnéticos. Para ello se realizó un ajuste del espectro obtenido como suma de dos gaussianas centradas una en el pico principal y otra en el hombro (Figura 4.1.b). La primera se asignó a la transición  $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  ( $\Delta_1 = \Delta_2 = 14575 \text{ cm}^{-1}$ ) y la segunda a la transición  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  ( $\Delta_3 = 11061 \text{ cm}^{-1}$ ). Utilizando las expresiones 4.1 y



4.2 que describen las componentes del factor de Landé para un ion  $d^9$  en una simetría octaédrica con elongación tetragonal<sup>22</sup> y utilizando valores de  $\zeta=830\text{ cm}^{-1}$  (coeficiente de acoplamiento spin-órbita)<sup>22</sup> y  $g_e=2,0023$ , se obtuvieron los siguientes valores para las componentes del tensor g:  $g_x = g_y = 2,11$   $g_z = 2,60$

$$g_{x,y} = g_e + 2\zeta / \Delta_{1,2} \quad (4.1)$$

$$g_z = g_e + 8\zeta / \Delta_3 \quad (4.2)$$



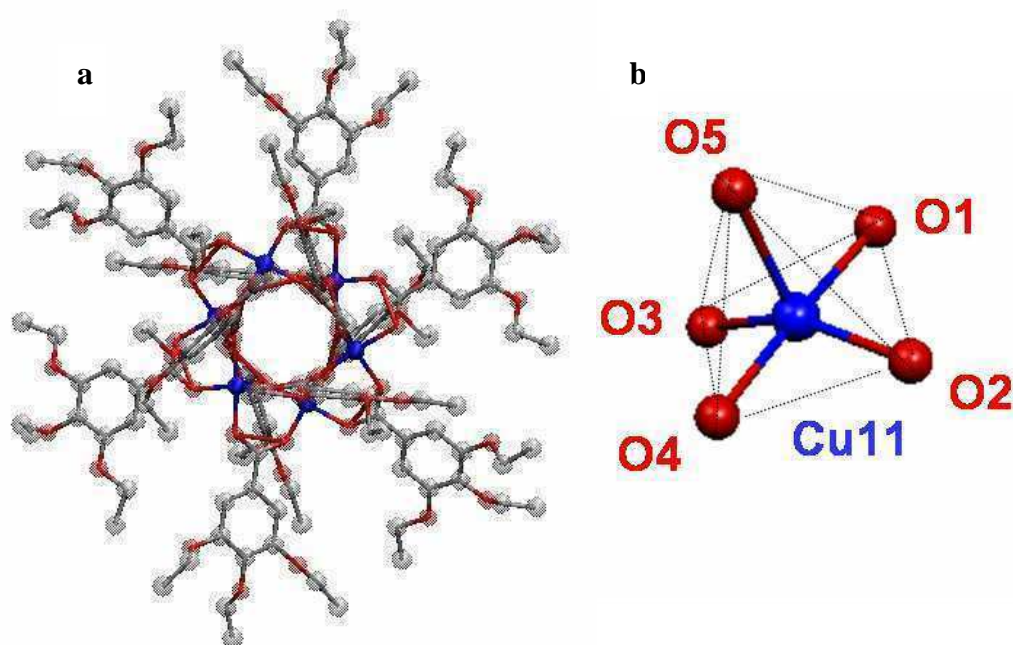
**Figura 4.2** Desdoblamiento del campo de ligandos para un ion  $d^9$  en una simetría piramidal cuadrada. Se muestran en rojo y azul las transiciones observadas.

#### 4.1.2 Estructura cristalina

Al enfriar lentamente ( $5^\circ\text{C}/\text{día}$ ) una solución concentrada de  $[\text{Cu}_6(3,4,5-(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2)_{12}]$  en ciclohexano se obtuvieron cristales verdes adecuados para un análisis de rayos X. El método resultó reproducible, obteniendo cristales con iguales parámetros de red en más de cuatro oportunidades distintas.

El complejo cristaliza en el grupo espacial triclínico P-1 con  $Z=2$ , se sitúa en un centro de inversión cristalográfico y está solvatado por dos moléculas de ciclohexano. Los seis átomos de cobre están dispuestos en dos triángulos equiláteros paralelos entre sí rotados  $60^\circ$  uno respecto del otro y separados aproximadamente  $1,72\text{ Å}$  dando como resultado un antiprisma trigonal. Los átomos de Cu adyacentes en el mismo plano están puenteados por dos grupos carboxilato cuyos anillos bencénicos se encuentran fuera del plano del triángulo

(ángulo *ca.* 80°). Los átomos de Cu en diferentes planos están puenteados por otros dos grupos carboxilato cuyos anillos aromáticos están ligeramente inclinados respecto del triángulo de Cu. Este arreglo resulta en seis anillos bencénicos en un plano casi paralelo al del triángulo de Cu y otros seis anillos fuera del plano, tres para cada lado, Figura 4.3. Cada átomo de cobre se encuentra pentacoordinado por cinco átomos de O, cuatro en una base pseudo cuadrado plana y otro más distante perteneciente a un puente carboxilato entre dos átomos de Cu adyacentes del otro triángulo. El resultado es una pirámide pseudo cuadrada alrededor de cada centro de cobre.



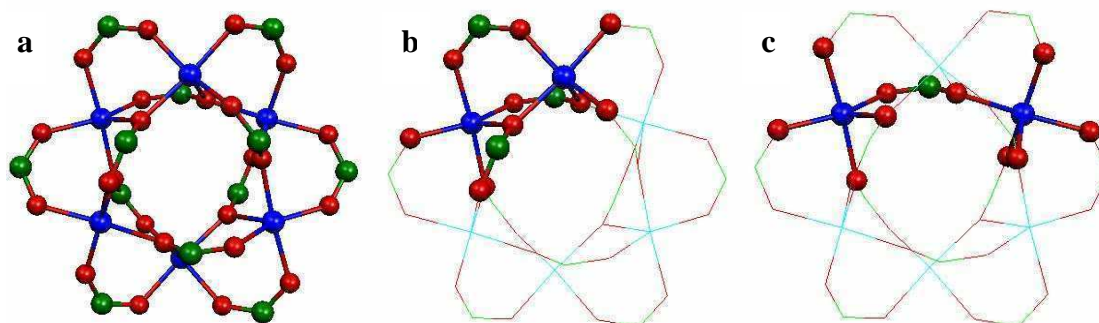
**Figura 4.3** a- Estructura cristalina para  $[\text{Cu}_6(3,4,5-(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2)_{12}]$  donde se eliminaron los átomos de hidrógeno para una mejor visualización. b- Esquema de nombres alrededor de un centro de Cu.

El valor promedio de la distancia Cu-O en el cuadrado plano es 1,952 Å (rango entre 1,928(3) Å y 1,967(3) Å) y la distancia Cu-O en el ápice es 2,238 Å (rango entre 2,226(2) Å y 2,254(3) Å). Las distancias y ángulos más relevantes se presentan en la Tabla 4.1, la lista completa de parámetros geométricos así como las condiciones de adquisición de datos se presentan en el anexo A. Los sustituyentes O-alquílicos presentaron diferentes conformaciones para cada grupo benzoato, son bastante flexibles y los datos estructurales sugieren que se encuentran desordenados.

**Tabla 4.1** Parámetros geométricos seleccionados, las distancias están medidas en Å y los ángulos en °.

Cu11—O1	1,936(3)	O1—Cu11—O5	91,98(11)
Cu11—O2	1,958(3)	O2—Cu11—O3	154,95(11)
Cu11—O3	1,963(3)	O2—Cu11—O4	89,90(11)
Cu11—O4	1,967(3)	O2—Cu11—O5	104,54(11)
Cu11—O5	2,226(2)	O3—Cu11—O4	93,28(11)
O1—Cu11—O2	89,69(11)	O3—Cu11—O5	100,25(11)
O1—Cu11—O3	85,77(11)	O4—Cu11—O5	91,19(11)
O1—Cu11—O4	176,81(11)		

Cada centro de Cu dista 3,4 Å del par de átomos de cobre más cercano a los que se une mediante dos puentes  $\mu$ -carboxilato, uno en conformación *syn-syn* y otro en *syn-anti*, y un puente  $\kappa$ -O-carboxilato, Figura 4.4. La distancia al siguiente par de átomos de Cu es de 5,1 Å y, en este caso, existe un único puente  $\mu$ -carboxilato, conformación *syn-anti*, que los vincula de a pares.

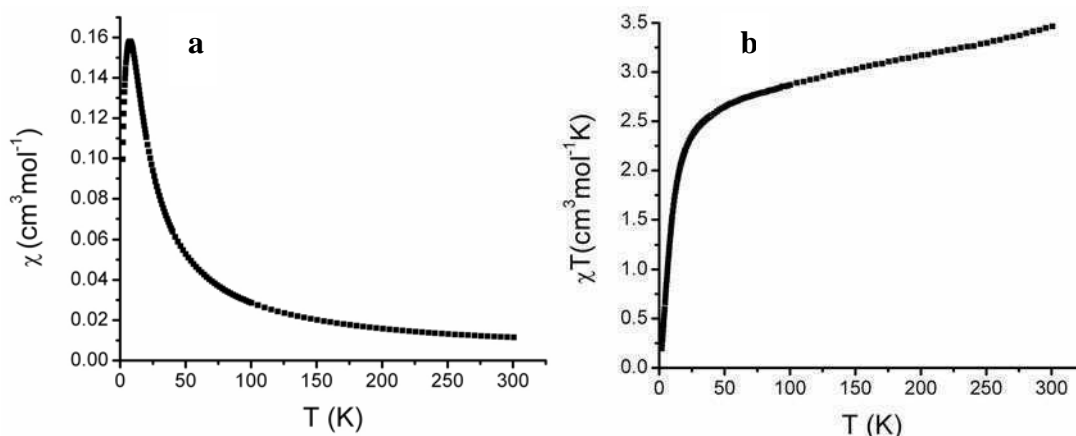


**Figura 4.4 a-** Estructura molecular simplificada donde se muestran únicamente los Cu y los puentes carboxilato. **b-** Puentes conectando un par de Cu a 3,4 Å. **c-** Puentes conectando un par de Cu a 5,1 Å.

### 4.1.3 Comportamiento magnético

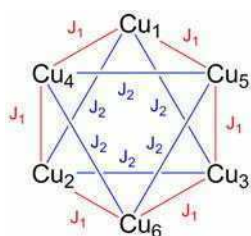
La dependencia con la temperatura de la susceptibilidad magnética para  $[\text{Cu}_6((\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2)_{12}]$  fue medida en colaboración con el Dr. Octavio Peña

(Sciences Chimiques de Rennes-CNRS-Université de Rennes) en el rango de temperaturas de 2 a 300 K. Los gráficos de  $\chi$  vs.  $T$  y  $\chi T$  vs.  $T$  se muestran en la Figura 4.5. La curva  $\chi T$  decrece a bajas temperaturas alcanzando un valor de  $0,20 \text{ cm}^3\text{K mol}^{-1}$  a 2 K, mientras que el gráfico  $\chi$  vs.  $T$  muestra un máximo a 8 K. Esto sugiere la existencia de interacciones magnéticas entre los iones  $\text{Cu(II)}$ .



**Figura 4.5** a- Curva de  $\chi$  en función de la temperatura. b- Curva de  $\chi T$  en función de la temperatura.

Para ajustar los datos experimentales se tuvo en cuenta lo observado en la estructura cristalográfica para el arreglo de puentes carboxilato donde los pares de Cu distantes  $3,4 \text{ Å}$  están unidos mediante dos puentes  $\mu$ -carboxilato y un puente  $\kappa$ -O-carboxilato, y los pares de Cu distantes  $5,1 \text{ Å}$  están unidos por un único puente  $\mu$ -carboxilato. Se planteó un Hamiltoniano de spin que involucra seis spines  $1/2$  equivalentes, cada uno de ellos acoplado con otros dos mediante dos tipos de interacciones, Ecuación 4.3 y Esquema 4.2. Las ecuaciones utilizadas para los ajustes se detallan en el capítulo 2.

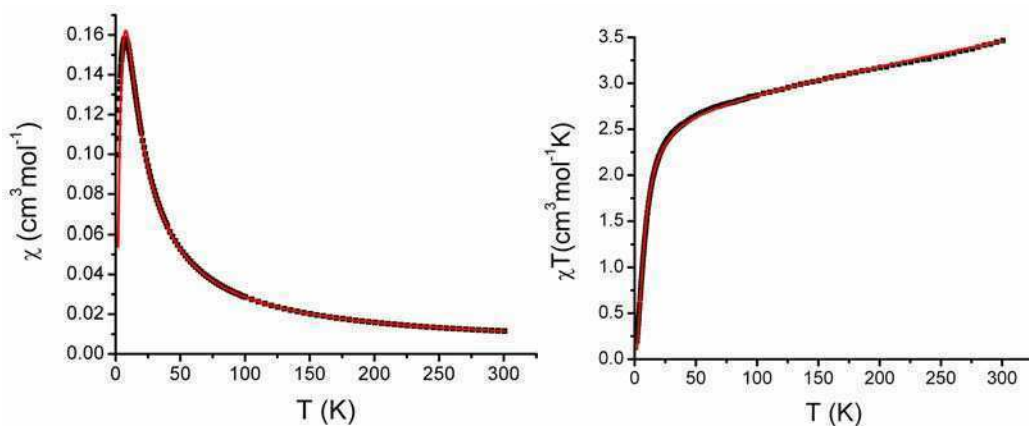


$$H = \mu \sum_{i=1,\dots,6} \mathbf{S}_i \mathbf{g}_{\text{iso}} \mathbf{H} - 2J_1(\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_1\mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_2\mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4\mathbf{S}_5 + \mathbf{S}_4\mathbf{S}_6 + \mathbf{S}_5\mathbf{S}_6) - 2J_2(\mathbf{S}_1\mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_1\mathbf{S}_5 + \mathbf{S}_2\mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_2\mathbf{S}_6 + \mathbf{S}_3\mathbf{S}_5 + \mathbf{S}_3\mathbf{S}_6) \quad (4.3)$$

**Esquema 4.2** Esquema de acoplamiento para los centros de Cu  $1/2$ .

Los datos experimentales para la susceptibilidad magnética se reproducen satisfactoriamente para  $J_1 = -3,40 \text{ cm}^{-1}$ ;  $J_2 = 0,90 \text{ cm}^{-1}$ ;  $g_{\text{iso}} = 2,19$ ;  $TIP = 2,62 \times 10^{-3}$ , Figura 4.6. El valor de  $g_{\text{iso}}$  propuesto es consistente con el  $g_{\text{iso}} = 2,27$  calculado a través de la expresión (4.4)<sup>22</sup> utilizando las componentes del tensor obtenidas a partir del espectro electrónico.

$$g_{\text{iso}} = \frac{1}{3}(g_x + g_y + g_z) \quad (4.4)$$



**Figura 4.6** Ajuste de los datos experimentales (línea roja).

Los datos experimentales son satisfactoriamente ajustados con este modelo que tiene en cuenta dos tipos de interacciones en acuerdo con la estructura. Existe una débil interacción AF entre pares de Cu cercanos y una aún más débil interacción F entre pares de Cu separados por 5,1 Å. En el segundo caso, ya se habían observado interacciones F débiles en el caso de Cu puentados por carboxilatos en conformación *syn-anti*. El primer caso es más complicado ya que existen tres puentes diferentes por lo que habría que decidir si la comunicación ocurre vía los tres caminos o si existe alguno preferencial que determina la interacción. De manera de intentar racionalizar los resultados en base a la estructura, se realizaron cálculos de estructura electrónica que se presentan en la siguiente sección.

## 4.2 Análisis teórico de interacciones magnéticas en pares de Cu

El acoplamiento de intercambio se analizó utilizando DFT y la aproximación de *broken symmetry* de Noodleman<sup>23</sup> detallada en el capítulo 2.

El caso de un gran número de spines acoplados es difícil de abordar teóricamente<sup>24</sup>. Por este motivo se propone como estrategia evaluar solamente las interacciones de a pares, sustituyendo el resto de los iones Cu(II) por Zn(II) que presenta una relación q/r similar (Doped Cluster Approach) pero es diamagnético. Se realizaron cálculos puntuales de forma de obtener la energía del sistema de alto spin (AS;  $M_S = S_A + S_B$ ) y la del sistema *broken symmetry* (BS;  $M_S = |S_A - S_B|$ ). Las mismas se combinaron para obtener el parámetro  $J$  involucrado en el Hamiltoniano Heisenberg-Dirac-Van Vleck, Ecuación 4.5, mediante el formulismo desarrollado por Yamaguchi et al<sup>25,26</sup>, Ecuación 4.6.

$$\mathbf{H} = -2J\mathbf{S}_A\mathbf{S}_B \quad (4.5)$$

$$J = -\frac{E_{AS} - E_{BS}}{\langle S_{AS}^2 \rangle - \langle S_{BS}^2 \rangle} \quad (4.6)$$

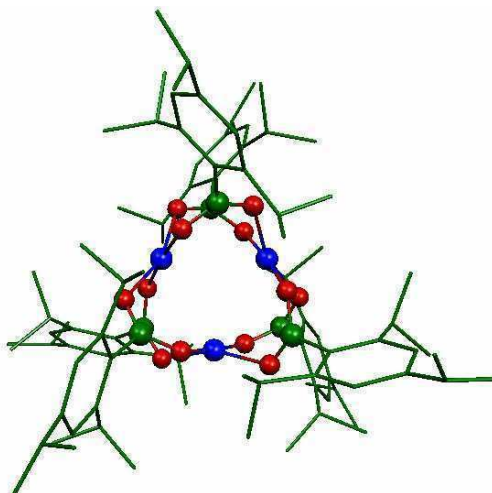
De manera de evaluar las aproximaciones efectuadas, se realizaron en primer lugar cálculos sobre un trímero de Cu dado que es un sistema más simple cuyas propiedades magnéticas ya se encuentran bien caracterizadas<sup>8,27,28</sup> y luego se encaró el estudio sobre el compuesto hexanuclear.

Se realizaron cálculos puntuales a partir de las estructuras cristalográficas utilizando DFT/UB3LYP y tres tipos de sets de bases diferentes: TZV, 6-31G++ y LanL2DZ. La primera es una de las bases típicamente utilizadas para cálculos BS sobre sistemas que contienen metales de la primera serie de transición<sup>24,29</sup>, la segunda también es considerada adecuada para calcular las propiedades electrónicas de este tipo de sistemas. La última, si bien es de esperar que no resulte en valores tan exactos, reduce mucho el tiempo de cálculo y es aplicable, como se vió en el capítulo 3, a sistemas con metales de la segunda o tercera serie de transición.

#### 4.2.1 BS sobre un compuesto modelo

La estructura cristalina<sup>8</sup> para el compuesto  $\text{Cu}_3(\text{O}_2\text{C}_{16}\text{H}_{23})_6$  consiste en moléculas discretas que presentan un arreglo triangular de centros de Cu unidos de a pares por puentes carboxilato en configuración *syn-syn*, Figura 4.7. Los centros de cobre se encuentran en un ambiente cuadrado plano con dos distancias ecuatoriales Cu-O ligeramente diferentes 1,891(3)Å y 1,948(3)Å. La distancia Cu-Cu es de 3,131(3) Å. Los estudios magnéticos

evidenciaron una interacción antiferromagnética alta entre los centros metálicos con  $J=-75,1\text{cm}^{-1}$ .



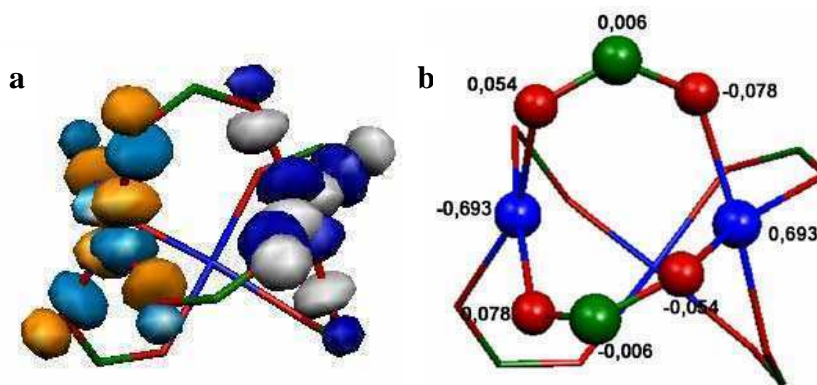
**Figura 4.7** Estructura molecular para el compuesto  $\text{Cu}_3(\text{O}_2\text{C}_{16}\text{H}_{23})_6$ .

El acoplamiento magnético se calculó entre un par de centros de Cu(II) y el tercero fue reemplazado por Zn(II). Los resultados obtenidos con las dos bases se presentan en la Tabla 4.2.

**Tabla 4.2** Constantes de acoplamiento para  $\text{Cu}_3(\text{O}_2\text{C}_{16}\text{H}_{23})_6$

$J \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	TZV	6-31G++	LanL2DZ
<b><math>\text{Cu}_3(\text{O}_2\text{C}_{16}\text{H}_{23})_6</math></b>	-91,9	-74,5	-91,2

Dado que la visualización de los orbitales magnéticos (SOMO) no-ortogonales interactuantes no es sencilla a partir de un cálculo sin restricción de spin, se realizó una transformación de orbitales correspondientes (COT)<sup>30</sup> de manera de facilitar la misma y se calculó el solapamiento entre los orbitales magnéticos resultantes. Estos orbitales no tienen una energía bien definida pero permiten analizar el patrón de intercambio. A su vez, se analizó la densidad de spin para la solución BS (6-31G++) a través de los puentes carboxilato<sup>29</sup>, Figura 4.8.



**Figura 4.8 a-** SOMO (COT) para Cu<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>)<sub>6</sub>. **b-** Densidad de spin a través de los puentes carboxilato.

Se puede observar que la interacción ocurre a través de ambos puentes carboxilato por igual. Los orbitales magnéticos se encuentran centrados en los metales y presentan deslocalización sobre los átomos de O y un solapamiento igual a 0,0892. La constante de intercambio obtenida con la base 6-31G++ presenta un excelente acuerdo con la experimental mientras que las obtenidas con las bases TZV y LanL2DZ son un 20% mayores.

A pesar de las aproximaciones realizadas, los resultados obtenidos han sido muy satisfactorios. Por ello, se encararon a continuación los cálculos sobre el hexámero de Cu con el mismo método.

#### 4.2.2 BS sobre el compuesto hexanuclear

En el caso del hexámero de Cu [Cu<sub>6</sub>((CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>], como se mencionó en la sección anterior, existen dos tipos de acoplamiento de intercambio distintos. En un caso, los pares de Cu distantes 3,4 Å están unidos mediante dos puentes  $\mu$ -carboxilato y uno  $\kappa$ -O-carboxilato y se acoplan AF. En el otro, los pares de Cu distantes 5,1 Å están unidos por un único puente  $\mu$ -carboxilato y se acoplan F.

Para analizar este sistema, nuevamente se utilizó la estrategia de evaluar solamente las interacciones de a pares, sustituyendo el resto de los iones Cu(II) por Zn(II). Dado que este compuesto presenta un mayor número de átomos que el trímero estudiado anteriormente (426 vs. 249) sólo se calcularon las constantes de acoplamiento con la base LanL2DZ. Para

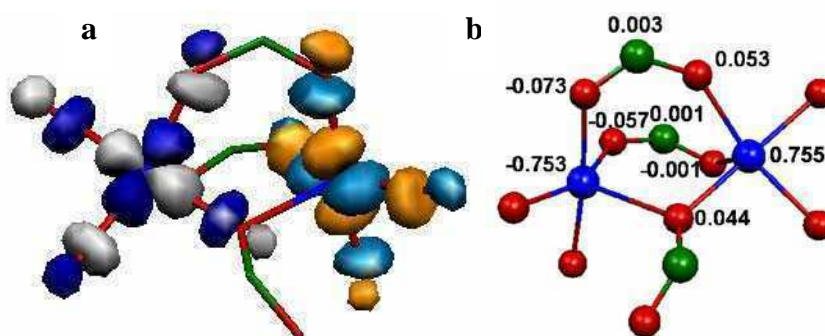


completar el análisis, se calculó un hexámero simplificado donde se reemplazaron los sustituyentes sobre los anillos por átomos de H disminuyendo así la dimensión del sistema (174 átomos). Para este último compuesto se calcularon las constantes de acoplamiento con las tres bases utilizadas en la sección anterior: TZV, 6-31G++ y LanL2DZ.

En primer lugar se analizó un par de centros de Cu triplemente puenteados y, luego, se analizó un par de centros de Cu simplemente puenteados. En el primer caso, las constantes obtenidas se muestran en la Tabla 4.3. Los valores obtenidos con la base LanL2DZ son equivalentes para el sistema completo y el simplificado, por lo que se concluye que la eliminación de los sustituyentes sobre el anillo no afecta el mecanismo de intercambio. La constante de acoplamiento obtenida con la base más completa 6-31G++ es mayor a la obtenida experimentalmente pero dada la pequeña magnitud de la interacción, es razonable que los errores sean mayores que en el caso del trímero. Se visualizaron los orbitales magnéticos COT y la densidad de spin para la solución BS (6-31G++) a través de los puentes carboxilato para el sistema simplificado, Figura 4.9.

**Tabla 4.3** Constantes de acoplamiento para pares de átomos de Cu a 3,4 Å.

$J$ (cm <sup>-1</sup> )	TZV	6-31G++	LanL2DZ
lig	---	---	-18,0
bzo	-16,8	-10,3	-19,0



**Figura 4.9** a- SOMO (COT) para [Cu<sub>6</sub>((CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>].

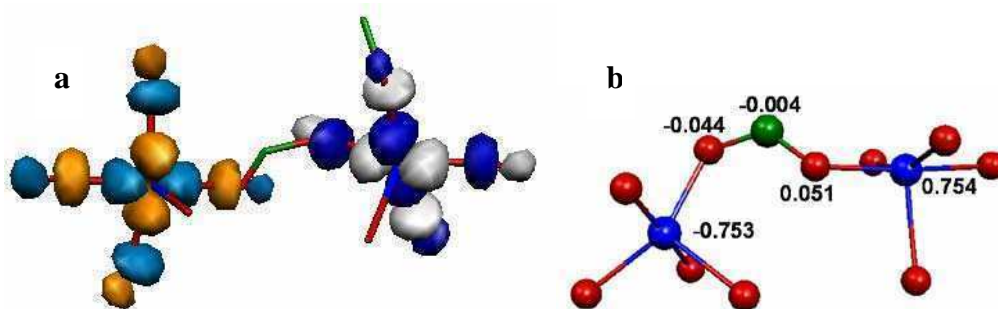
b- Densidad de spin a través de los puentes carboxilato.

Analizando la densidad de spin a través del puente y los SOMO, se podría sugerir que la interacción transcurre principalmente a través del puente  $\mu$ -carboxilato en configuración *syn-syn* y a través del puente  $\kappa$ -carboxilato resultando en un intercambio AF. La pequeña magnitud de la interacción es el resultado de un pobre solapamiento entre los orbitales magnéticos  $S=0,029$ .

En el caso de los centros de Cu distanciados 5,1 Å, las constantes obtenidas se muestran en la Tabla 4.4. Nuevamente, los valores obtenidos con la base LanL2DZ son equivalentes para el sistema completo y el simplificado, por lo que tampoco aquí la eliminación de los sustituyentes sobre el anillo afecta el mecanismo de intercambio. La constante de acoplamiento obtenida con la base más completa 6-31G++ también es mayor a la obtenida experimentalmente pero aún teniendo en cuenta la pequeña magnitud de la interacción se obtiene el signo correcto y se predice una interacción ferromagnética. Se visualizaron los orbitales magnéticos COT y la densidad de spin para la solución BS (6-31G++) a través de los puentes carboxilato para el sistema simplificado, Figura 4.10.

**Tabla 4.4** Constantes de acoplamiento para pares de átomos de Cu a 5,1 Å.

$J$ (cm <sup>-1</sup> )	TZV	6-31G++	LanL2DZ
lig	---	---	7,3
bzo	7,9	5,0	8,4



**Figura 4.10 a-** SOMO (COT) para [Cu<sub>6</sub>((CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>].  
**b-** Densidad de spin a través de los puentes carboxilato.

En este caso, sólo existe una vía de intercambio, el puente  $\mu$ -carboxilato en configuración *syn-anti*. El resultado es una interacción ferromagnética débil determinada por la mayor distancia Cu-Cu y la rotación relativa de los orbitales magnéticos que resulta en un pobre solapamiento  $S=0,013$ .

A pesar de que los resultados obtenidos no fueron satisfactorios cuantitativamente, fue posible reproducir la existencia de dos tipos de acoplamiento diferentes y fue posible sugerir los caminos de intercambio para los mismos.

### 4.3 Conclusiones

Se aisló y cristalizó en forma reproducible un compuesto hexamérico de cobre de estructura poco común y aspecto globular. Un repaso de los pocos compuestos conocidos con estas estructuras, sugiere que la presencia de sustituyentes voluminosos sobre los grupos carboxilato parece determinar esta geometría.

El comportamiento magnético de este sistema resultó interesante, con dos tipos de acoplamiento distinto, uno AF y uno F, ambos débiles, explicables en términos de la geometría molecular. La racionalización de este comportamiento a través de la determinación de los caminos principales de interacción en el caso de  $J_{AF}$  fue posible gracias al abordaje cuántico a través de DFT con la aproximación BS. Para ello se estudió la interacción entre Cu de a pares reemplazando los restantes por Zn.

En el marco de la interpretación del intercambio magnético en términos orbitalarios, las interacciones AF son asociadas a la presencia de solapamientos importantes entre los orbitales magnéticos de los centros de spin. Si estos solapamientos son bajos, los acoplamientos AF son pequeños o incluso pueden observarse acoplamientos F. En los carboxilatos binucleares de Cu con estructura de *paddle-wheel* con distancias Cu-Cu en el rango de 2,6-2,7 Å, los altos valores de  $J_{AF}$  se explican, como se señaló, por el buen solapamiento a través de los puentes carboxilato. En el presente caso, el bajo valor de  $J_{AF}$  parece estar asociado a la gran distancia Cu-Cu involucrada (3,4 Å) y al bajo solapamiento encontrado. La presencia del otro acoplamiento F, parece estar asociado al aún más bajo solapamiento debido a la conformación *syn-anti* del puente carboxilato y a la mayor distancia entre los centros metálicos (5,1 Å).

Más allá de los moderados desacuerdos en los valores numéricos de  $J$  calculado, el uso de la base LanL2DZ se reveló como satisfactorio al evaluar el compromiso entre tiempo de cálculo y precisión aceptable de los resultados, por lo que se utilizará para los cálculos BS en el capítulo 5.

#### 4.4 Referencias

- [1] Mehrotra, R.C.; Bohra, R. *Metal Carboxylates*; Academic Press: London, 1983.
- [2] Kato, M.; Muto, Y. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *92*, 45.
- [3] Melnik, M.; Smolander, K.; Sharrock, P. *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *103*, 187.
- [4] Rusjan, M.; Chaia, Z.; Piro, O.E.; Guillon, D.; Cukiernik, F.D. *Acta Cryst. B* **2000**, *56*, 666.
- [5] Bleaney, B.; Bowers, K.D. *Proc. R. Soc. (London)* **1952**, *A214*, 451.
- [6] Kawata, T.; Uekusa, H.; Ohba, S.; Furukawa, T.; Tokii, T.; Muto, Y.; Kato V. *Acta Cryst. B* **1992**, *48*, 253.
- [7] Colacio, E.; Costes, J.P.; Kivekas, R.; Laurent, J.P.; Ruiz, J. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4240.
- [8] Clérac, R.; Cotton, F.A.; Dunbar, K.R.; Hillard, E.A.; Petrukhina, M.A.; Smucker, B.W. *C. R. Acad. Sci., Ser 2* **2001**, *4*, 315.
- [9] Colacio, E.; Dominguez, J.; Costes, J.P.; Kivekas, R.; Laurent, J.P.; Ruiz, J.; Sundberg, M. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 774.
- [10] Velentine, J.S.; Silverstein, A.J.; Soos, Z.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *96*, 97.
- [11] Towle, D.K.; Hoffmann, S.K.; Hatfield, W.E.; Singh, P.; Chauduri, P. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 394.
- [12] Coughlin, P.K.; Lippard, S.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2328.
- [13] Carlin, R.L.; Kopinga, K.; Kahn, O.; Verdager, M. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1786.
- [14] Albonico, C.; Bencini, A. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1934.
- [15] Corvan, P.J.; Estes, W.E.; Weller, R.R.; Hatfield, W.E. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1297.
- [16] Hay, P.J.; Thibeault, J.C.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4884.
- [17] Kahn, O.; Briat, B. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **1976**, *72*, 268.
- [18] Tranchemontagne, D.J.; Mendoza-Cortés, J.L.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O.M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1257.
- [19] Carruthers, J.R.; Prout, K.; Rossotti, F.J.C. *Acta Crystallogr. B* **1975**, *31*, 2044.
- [20] Kokoszka, G.F.; Allen, H.C., Jr.; Gordon, G. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3693.
- [21] Reimann, C.W.; Kokoszka, G.F.; Gordon, G. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1082.

- [22] Solomon, E.I.; Lever, A.B.P. *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*; John Wiley & Sons: New York, 1999; Vol 1.
- [23] Noodleman, L. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5737.
- [24] Bencini, A.; Totti, F. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 144.
- [25] Nishino, M.; Yamanaka, S.; Yoshioka, Y.; Yamaguchi, K. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 705.
- [26] Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P. *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 1391.
- [27] Cage, B.; Cotton, F.A.; Dalal, N.S.; Hillard, E.A.; Rakvin, B.; Ramsey, C.M. *Chimie*, **2003**, *6*, 39.
- [28] Yoon, J.; Solomon, E.I. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *379*.
- [29] Christian, P.; Rajaraman, G.; Harrison, A.; Helliwell, M.; McDouall, J.J.W.; Raftery, J.; Winpenny, E.P. *Dalton Trans.* **2004**, 2550.
- [30] Nese, F. *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 781.

## **Capítulo 5**

### **Influencia del ligando axial en la comunicación entre centros metálicos**



---

## Capítulo 5

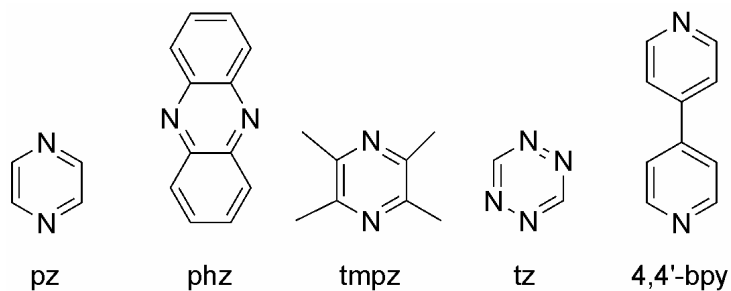
### Influencia del ligando axial en la comunicación entre centros metálicos

---

Debido a su particular estructura de tipo *lantern*, los carboxilatos bimetalicos de rutenio resultan un *building block* muy útil a la hora de diseñar cadenas unidimensionales de moléculas. Esto se debe a que los sitios axiales suelen ser relativamente lábiles por lo que están disponibles para la coordinación de ligandos puente<sup>1</sup>.

La naturaleza del ligando puente determina la orientación espacial y el grado de interacción entre unidades bimetalicas vecinas llevando, eventualmente, a la obtención de cables moleculares<sup>2,3</sup>. Para esto, no sólo es necesario utilizar ligandos que presenten orbitales de la simetría adecuada<sup>4-6</sup> para interactuar con los electrones desapareados que se encuentran ocupando los orbitales  $\pi^*$  de la unidad  $Ru_2$ , sino también es necesario que posean una energía similar a los mismos<sup>7</sup>. Estudios de  $^1H$ -RMN sobre varias de estas especies paramagnéticas de  $Ru_2$ , mostraron que estos electrones pueden deslocalizarse directamente sobre el sistema  $\pi$  de los ligandos axiales<sup>8</sup>. Esto sugirió que la utilización de puentes de tipo pirazina (pz), fenazina (phz) u otros ligandos bidentados como 4,4'-bipiridina (4,4'-bpy), tetrametilpirazina (tmpz), etc. (Esquema 5.1) podría dar lugar a una buena comunicación entre las unidades bimetalicas. A su vez, su estructura relativamente rígida debería favorecer la linealidad de las cadenas y la formación de arreglos unidimensionales.





**Esquema 5.1** Estructura de ligandos bidentados de tipo N,N'.

Se han sintetizado un gran número de tetracarboxilatos bimetalicos poliméricos conteniendo estos ligandos puente<sup>9-17</sup>. Se han podido caracterizar polímeros de pirazina de varios compuestos como  $\text{Cr}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ <sup>9</sup>,  $\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ <sup>10</sup>,  $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ <sup>+ 11</sup>,  $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ <sup>12</sup>, etc. Los polímeros de fenazina de compuestos como  $\text{Rh}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_4$ <sup>13</sup>,  $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_4$ <sup>+ 14</sup>,  $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_4$ <sup>15</sup>, etc, también han dado lugar a varias publicaciones. Si bien el número es menor, también se han caracterizado polímeros de 4,4'-bpy y tmpz para acetato<sup>16</sup> y pivalato<sup>17</sup> de rutenio (II,III). Es importante recalcar que en todos los casos los carboxilatos consercaron sus posiciones ecuatoriales por lo que el núcleo bimetalico se mantuvo intacto.

A pesar de parecer ligandos prometedores, al estudiar las propiedades magnéticas de los derivados de rutenio, se encontró que presentaban interacciones antiferromagnéticas muy débiles entre las unidades bimetalicas y, en algunos casos, no presentaban interacción alguna<sup>11,12,15-17</sup>. Para analizar las propiedades magnéticas de estos polímeros de coordinación, es necesario utilizar una aproximación de campo medio<sup>18-20</sup> que se basa en la hipótesis de que el campo magnético que percibe una molécula está influido por las moléculas vecinas que interactúan con ella. Esta aproximación es válida cuando las interacciones intermoleculares son débiles y define  $\mathcal{z}J$  como la energía de intercambio multiplicada por el número de vecinos que interactúan  $\mathcal{z}$ . En el caso de los compuestos de  $\text{Ru}_2(\text{II,III})$  el ligando puente que resultó en la mayor interacción fue la pz, siendo  $\mathcal{z}J = -2,3 \text{ cm}^{-1}$  para  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{pz})]_n(\text{BPh}_4)_n$ <sup>9</sup> y  $\mathcal{z}J = -3,1 \text{ cm}^{-1}$  para  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_4(\text{pz})]_n(\text{BPh}_4)_n$ <sup>17</sup>. En el caso de los compuestos de  $\text{Ru}_2(\text{II,II})$ , la determinación del parámetro de interacción  $\mathcal{z}J$  resulta más complicado ya que el desdoblamiento de campo nulo ( $\text{ZFS} = \text{zero field splitting}$ ) determina que el momento magnético sea nulo a 0 K. Este hecho enmascara la presencia de interacciones débiles, la disminución del momento magnético debida a la interacción AF se superpone con la disminución debida al  $\text{ZFS}$ , y da lugar a ambigüedades a la hora de ajustar las curvas de susceptibilidad magnética<sup>12,21</sup>.

De forma de entender mejor la influencia del ligando axial sobre la deslocalización de la densidad electrónica, en el presente trabajo se decidió estudiar teóricamente la estructura molecular y electrónica del tetraacetato de rutenio con varios ligandos bidentados de tipo N,N'. Para ello, se tomaron en primer lugar compuestos ya estudiados anteriormente como los complejos de pirazina y fenazina. En segundo lugar, se estudiaron los derivados con el ligando tetrazina ya que su orbital  $\pi^*$  desocupado de baja energía lo vuelve un ligando muy prometedor a la hora de lograr una buena comunicación entre las unidades de Ru<sub>2</sub>. Los resultados de este estudio se presentan en la primera sección de este capítulo.

Una vez analizada la estructura electrónica, se calculó la interacción magnética esperada para algunos complejos seleccionados. De esta manera se procuró comparar no sólo la magnitud de la interacción presente en los compuestos sino también comparar los resultados obtenidos con algunos experimentos previos. Dada la dificultad de dilucidar la magnitud del acoplamiento magnético en los complejos de Ru<sub>2</sub>(II,II) a partir de los experimentos, se intenta con esta metodología arrojar luz sobre algunos resultados previos sobre estos compuestos. Estos resultados constituyen la segunda sección de este capítulo.

Finalmente, con todas las herramientas obtenidas en las dos primeras secciones, se encaró la síntesis y caracterización del polímero de tetrazina de Ru<sub>2</sub>(II,II).

## 5.1 Estructura molecular y electrónica

En esta primera sección, se optimizaron las geometrías para los monómeros Ru<sub>2</sub>( $\mu$ -O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>L<sub>2</sub><sup>n</sup> (L= pz, phz, tz; n= 0, +1) y para los dímeros [Ru<sub>2</sub>( $\mu$ -O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>L]<sub>2</sub>L<sup>n</sup> (n= +2 y n= 0; L= pz, phz y tz). Se eligieron estos compuestos en particular ya que estos ligandos son conocidos en el campo de la química de coordinación como buenos puentes para la deslocalización electrónica. En segundo lugar, se calculó la estructura electrónica de los mismos de manera de evaluar la factibilidad de la comunicación entre las unidades bimetalicas. El valor del *gap* HOMO-LUMO es uno de los parámetros que modula las propiedades electrónicas y magnéticas del polímero por lo que es deseable que sea lo más pequeño posible<sup>22-24</sup>. Se utilizará, en principio, este parámetro para evaluar comparativamente los compuestos seleccionados y para comparar los resultados obtenidos con datos experimentales previos.

### 5.1.1 Derivados de pirazina

Desde la publicación del ion de Creutz-Taube<sup>25</sup>  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]_2\text{pz}^{5+}$ , se han estudiado numerosos sistemas puenteados por pirazina<sup>26-29</sup>. Para que la comunicación electrónica ocurra a través del ligando puente, el LUMO de la pirazina debe interactuar con orbitales del metal que posean igual simetría y energía similar<sup>4-7</sup>. Cálculos preliminares de Hückel extendido predijeron que el orbital  $\pi^*$  parcialmente ocupado de la especie (II,II)  $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$  cae sólo 1 eV por debajo del orbital  $\pi$ -LUMO de la pirazina<sup>30</sup>. Esto constituye una diferencia de energía entre los orbitales mucho menor que en el caso del dímero de Creutz-Taube donde este valor era igual a 1,99 eV<sup>31</sup>. Esta pequeña diferencia de energía debería resultar en una alta interacción entre los orbitales. Sin embargo, los resultados experimentales dan cuenta de un muy débil acoplamiento antiferromagnético<sup>12,15,21</sup>. Dada esta aparente contradicción, se decidió estudiar nuevamente estos sistemas con las herramientas validadas en los capítulos anteriores.

En primer lugar, se calcularon de forma teórica los parámetros estructurales más importantes para las especies  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{pz}]_n\text{pz}^{+n}$  y  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{pz}]_n\text{pz}$  ( $n=1$  o  $2$ ) cuyos resultados se presentan en la Tabla 5.1. Los mismos fueron obtenidos optimizando la geometría a partir de distintas configuraciones iniciales. En todos los casos, las pirazinas se ubicaron coplanares entre si y en el mismo plano que los carboxilatos.

**Tabla 5.1** Comparación entre los valores calculados para las distancias de enlace (Å) y los ángulos de  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{pz}]_n\text{pz}^{+n}$  y  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{pz}]_n\text{pz}$  ( $n=1$  o  $2$ ).

Parámetro	$[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{pz}]_n\text{pz}^{+n}$		$[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{pz}]_n\text{pz}$	
	n=1	n=2	n=1	n=2
Ru-Ru	2,380	2,369	2,343	2,340
Ru-N <sub>terminal</sub>	2,256	2,245	2,317	2,315
Ru-N <sub>puente</sub>	---	2,315	---	2,318
Ru-Ru-N	173°	173°	180°	180°
O-Ru-N	92°	92°	91°	91°

Si bien aún no se ha resuelto ninguna estructura para estos sistemas que permita comparar directamente estos valores con datos experimentales, existe un antecedente sobre un

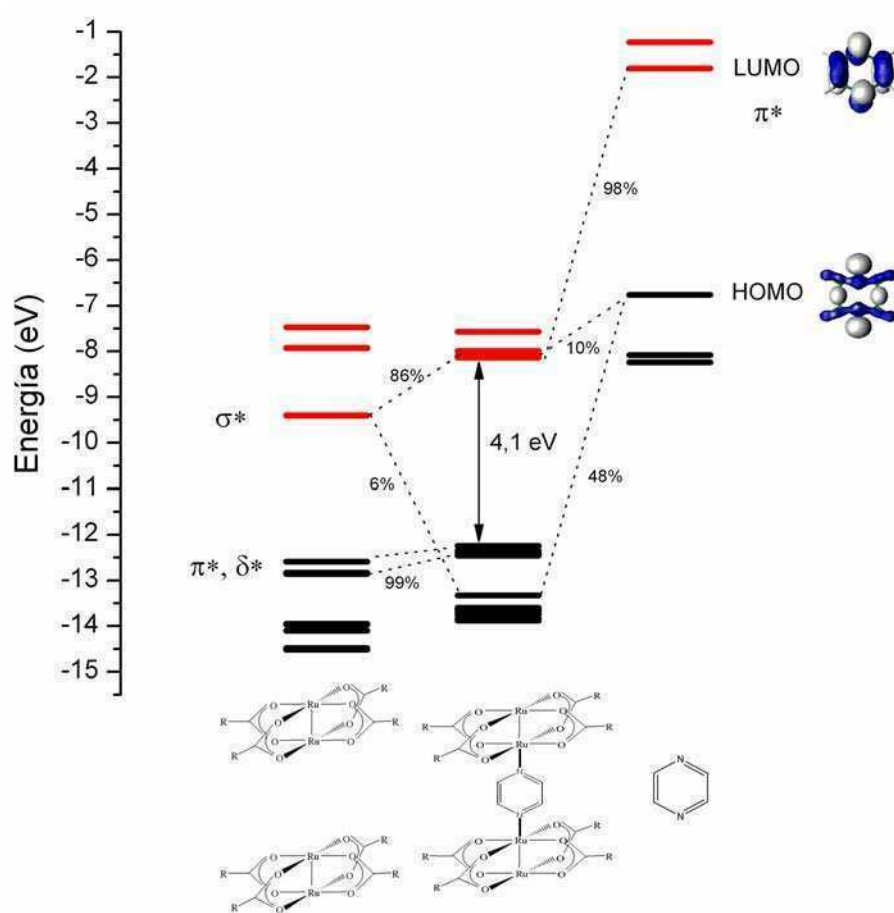
complejo de 6-cloro-2-hidroxipiridinato (chp)<sup>32</sup>. El compuesto  $[\text{Ru}_2(\text{chp})_4]_2\text{pz}^{2+}$  presenta un enlace Ru-N de 2,275(5) Å que resulta compatible con los resultados encontrados. Las distancias Ru-Ru son levemente mayores que las experimentales; este punto ya fue analizado en el capítulo 3 para los complejos halogenados.

Para lograr una mejor comprensión de la estructura electrónica de estas especies, se realizaron cálculos puntuales tanto para el dímero como para los distintos fragmentos de manera de calcular la contribución de los OM de los fragmentos al OM del dímero a través del programa AOMIX<sup>33,34</sup>. Para esto, se utilizó la geometría optimizada para cada dímero, aunque excluyendo los ligandos terminales y conservando sólo el ligando puente para simplificar el análisis.

Al analizar el complejo de valencia mixta se observa que los orbitales ocupados de mayor energía  $\pi^*$  y  $\delta^*$  no presentan contribución alguna de los OM de la pirazina, ver Figura 5.1 y Tabla 5.2. Esto se debe a que la energía del orbital LUMO  $\pi^*$  de la pz es demasiado alta respecto de los OM  $\pi^*$  y  $\delta^*$  del fragmento binuclear como para resultar en una interacción efectiva. Tampoco los orbitales desocupados de menor energía  $\sigma^*$  presentan una contribución significativa de parte de la pz (aproximadamente 10%). Esta diferencia de energía entre los orbitales moleculares de los fragmentos resulta en un *gap* HOMO-LUMO alto de 4,1 eV. Esto es consistente con los resultados experimentales mencionados anteriormente que dan cuenta de una interacción antiferromagnética muy débil y de la ausencia de conducción eléctrica a lo largo del polímero.

**Tabla 5.2** Contribución de los OM de los fragmentos,  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]_2^{2+}$  y pz, a los OM del dímero calculada a través del programa AOMIX<sup>33,34</sup> para algunos OM seleccionados.

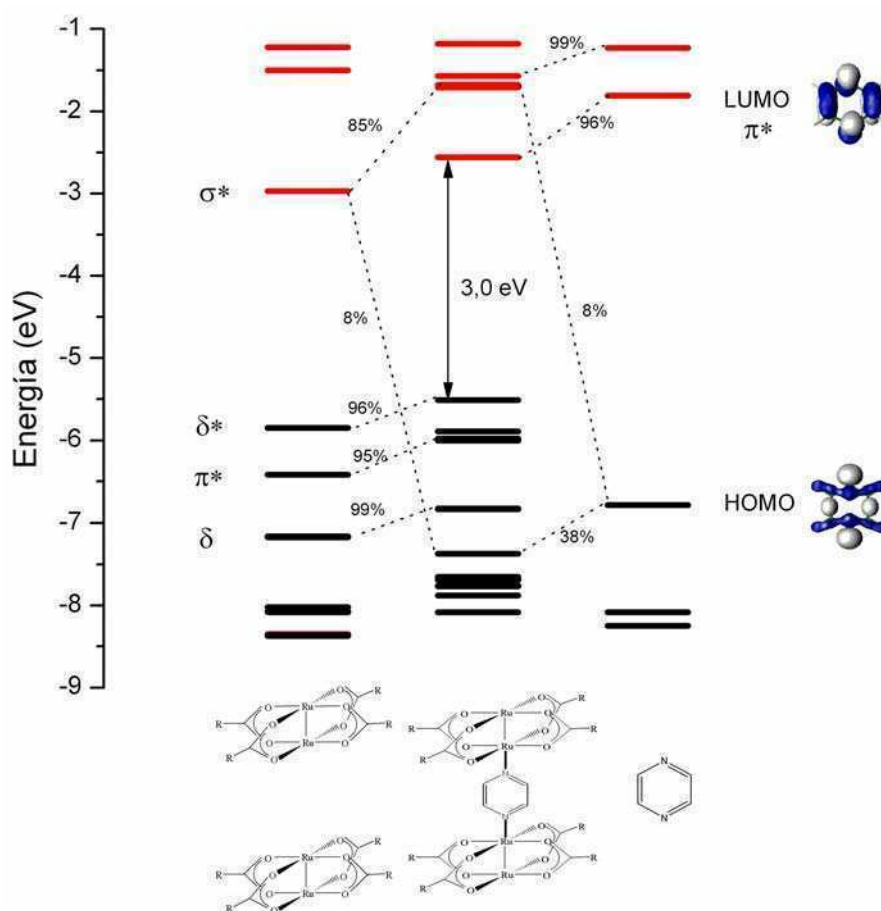
OM $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]_2\text{pz}^{2+}$	% OM $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]_2^{2+}$	% OM pz
LUMO+2		98 (L+0)
LUMO+1 ( $\sigma^*$ )	45 (L+1) 41 (L+0) ( $\sigma^*$ )	10 (H-0)
LUMO+0 ( $\sigma^*$ )	46 (L+0) 42 (L+1) ( $\sigma^*$ )	8 (H-2)
HOMO-0 y HOMO-1 ( $\delta^*$ )	99 (H-0) y (H-1) ( $\delta^*$ )	
HOMO-2 al HOMO-5 ( $\pi^*$ )	99 (H-2) al (H-5) ( $\pi^*$ )	
HOMO-6	15 (H-26) 6 (L+1)	48 (H-0)



**Figura 5.1** Diagrama de orbitales moleculares para el dímoro de valencia mixta  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]\text{pz}^{2+}$ . En negro se muestran los OM ocupados y en rojo los OM vacíos.

Al analizar el dímoro de  $\text{Ru}_2$  (II,II) se observaron varias discrepancias respecto de los resultados obtenidos por el método de Hückel<sup>30</sup>. Estas diferencias son esperables debido a la mayor complejidad de la metodología utilizada en este caso. En primer lugar, se puede observar que la diferencia de energía entre el HOMO del complejo y el LUMO de la pz es mayor que la predicha por el método de Hückel (ver Figura 5.2). Este resultado sí es consistente con los resultados experimentales que no muestran ninguna evidencia de una gran deslocalización electrónica a lo largo de la cadena.

Al comparar con el dímero de valencia mixta, se puede observar que la diferencia de energía entre los OM de los fragmentos es menor, lo cual es esperable teniendo en cuenta que la carga sobre el complejo es nula, y esto resulta en un menor *gap* HOMO-LUMO de 3,0 eV. Nuevamente, los orbitales ocupados más altos  $\pi^*$  y  $\delta^*$  no presentan contribución significativa de los OM de la pirazina. Sin embargo, a diferencia del caso anterior, ahora el LUMO está centrado en la pz puente, Tabla 5.3 y Figura 5.2.



**Figura 5.2** Diagrama de orbitales moleculares para el dímero  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]_2\text{pz}$ . En negro se muestran los OM ocupados y en rojo los OM vacíos.

**Tabla 5.3** Contribución de los OM de los fragmentos,  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]_2$  y pz, a los OM del dímero calculada a través del programa AOMIX<sup>33,34</sup> para algunos OM seleccionados.

OM $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]_2\text{pz}$	% OM $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]_2$	% OM pz
LUMO+3		99(L+1)
LUMO+2 ( $\sigma^*$ )	84 (L+0) ( $\sigma^*$ )	8 (H-0)
LUMO+1 ( $\sigma^*$ )	86 (L+1) ( $\sigma^*$ )	6 (H-2)
LUMO+0		96 (L+0)
HOMO-0 y HOMO-1 ( $\delta^*$ )	96 (H-0) y (H-1) ( $\delta^*$ )	
HOMO-2 al HOMO-5 ( $\pi^*$ )	95 (H-2) al (H-5) ( $\pi^*$ )	
HOMO-6 y HOMO-7 ( $\delta$ )	99 (H-6) y (H-7) ( $\delta$ )	
HOMO-8 ( $\sigma^*$ )	27 (H-6), 23 (H-27) y 8 (L+0)	38 (H-0)

Si bien en ambos se espera una interacción débil entre los centros metálicos, ésta debería ser más intensa en el caso de los complejos (II,II) ya que la energía entre los fragmentos es menos dispar. En la sección 5.2 se procurará calcular la magnitud de la interacción magnética existente en estos compuestos.

### 5.1.2 Derivados de fenazina

La fenazina es un derivado de la pirazina con anillos fusionados y, al igual que ésta, es capaz de actuar como ligando puente N,N' entre los centros bimetalicos. Presenta un sistema aromático más extendido lo que resulta en un orbital  $\pi^*$  de menor energía que podría conducir a un menor *gap* HOMO-LUMO y una mayor interacción entre los centros  $\text{Ru}_2$ .

La fenazina es generalmente utilizada para puentear complejos con metales como Cu(I) y Ag(I)<sup>35-37</sup> pero también ha sido utilizada en sistemas bimetalicos con estructura *lantern* como  $\text{Rh}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_4$ <sup>13</sup>,  $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_4$ <sup>14</sup>,  $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_4$ <sup>17</sup> y  $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_4$ <sup>15</sup>.

En el caso de los compuestos de rutenio de valencia mixta, se han podido cristalizar tanto un dímero<sup>17</sup> como un polímero<sup>14</sup>; las geometrías experimentales de los mismos se utilizan como referencia para comparar con las geometrías optimizadas resultantes de los cálculos, Tabla 5.4.

**Tabla 5.4** Comparación entre los valores calculados y los experimentales para las distancias de enlace (Å) y los ángulos de  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{phz}]_n\text{phz}^{n+}$  ( $n=1$  o  $2$ ).

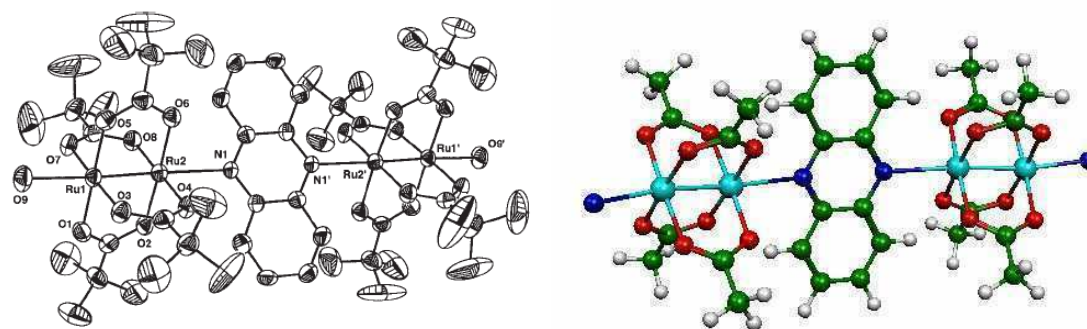
Parámetro	$[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{phz}]_n\text{phz}^{n+}$		Experimental	
	n=1	n=2	dímero <sup>a</sup>	polímero <sup>b</sup>
Ru-Ru	2,400	2,392	2,278 (1)	2,2756(6)
Ru-N <sub>terminal</sub>	2,385	2,313	---	---
Ru-N <sub>punte</sub>	---	2,608	2,533 (4)	2,436 (4)
Ru-Ru-N	172°	175°	177,04 (9)°	176,2°- 168,1°
Ru-N-N' <sub>ter</sub>	163°	160°	---	---
Ru-N-N' <sub>pte</sub>	---	172°	173,0 (2)°	171,9°- 147,6°

a-  $[\{\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_4(\text{H}_2\text{O})\}_2(\text{phz})](\text{BF}_4)_2$ <sup>17</sup>

b-  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{C}_2\text{H}_5)_4(\text{phz})]\text{BF}_4$ <sup>14</sup>

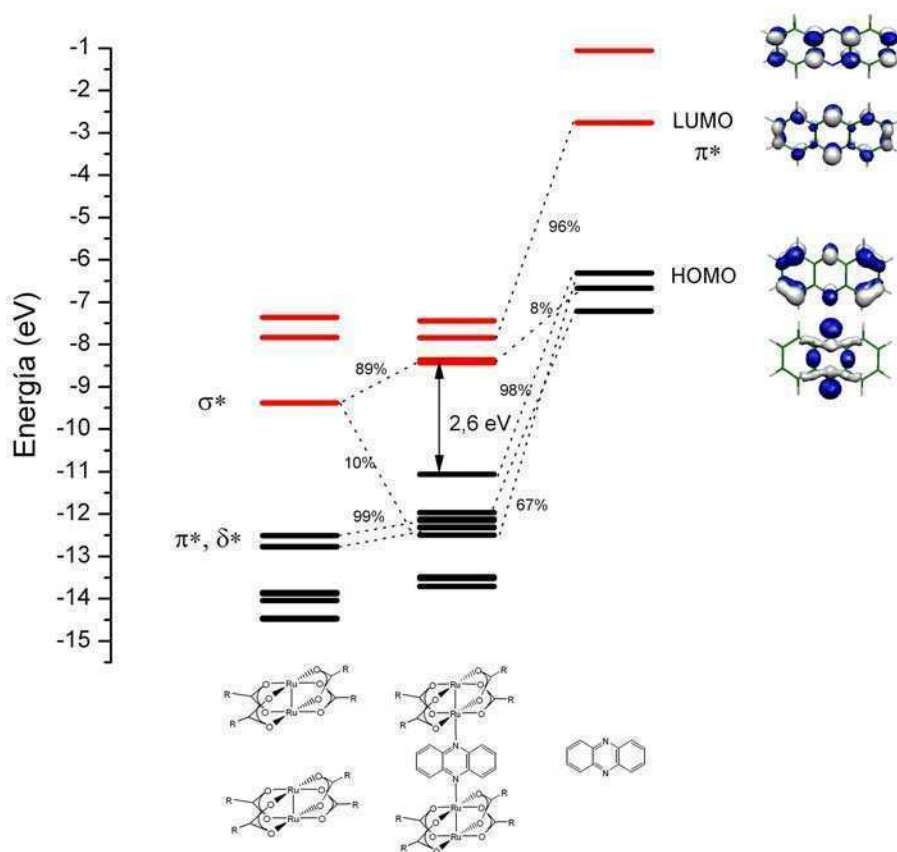
En ambos casos se observa que, con excepción de la distancia Ru-Ru, los parámetros calculados son compatibles con los experimentales ya que presentan diferencias menores al 3%. La distancia Ru-N es significativamente mayor que en el caso de los derivados de pirazina lo cual es razonable considerando el mayor impedimento estérico que presenta este ligando con anillos fusionados. El análisis cristalográfico del dímero revela una estructura prácticamente lineal, donde la fenazina se encuentra en un plano a aproximadamente 45° respecto del plano que contiene el enlace COO. Ambas características coinciden con la estructura optimizada obtenida, como puede observarse en la Figura 5.3. En el caso del polímero, se observó experimentalmente que la estructura ya no es tan lineal y las fenazinas presentan ángulos (Ru-N----N') entre 171,9° y 147,6°. Si bien sería necesario optimizar un oligómero más largo para poder observar si se reproduce este efecto, debe destacarse que las fenazinas terminales presentan ángulos (Ru-N----N') de 160° aproximadamente lo que muestra que este hecho no es necesariamente un efecto exclusivamente de empaquetamiento<sup>12</sup> sino que tiene una componente electrónica.





**Figura 5.3** a-Diagrama ORTEP para el dímero  $[\{Ru_2(\mu-O_2CC(CH_3)_3)_4(\mu-H_2O)\}_2(phz)](BF_4)_2$  (figura tomada de la referencia 17). b- Estructura del dímero optimizado donde se omitieron las fenazinas terminales para mayor claridad. Colores: Ru: celeste; N: azul; O: rojo; C: verde; H: blanco

Al analizar la estructura electrónica, Figura 5.4, puede verse que efectivamente la fenazina presenta un orbital LUMO  $\pi^*$  de menor energía que en el caso de la pirazina. Si bien este OM no aporta una contribución significativa al LUMO del complejo, el *gap* HOMO-LUMO resultante es de 2,6 eV, significativamente menor al obtenido en el caso de la pirazina. Esto puede resultar llamativo ya que las mediciones magnéticas no evidencian una mayor interacción en el caso de los derivados de fenazina; sin embargo, este último hecho podría explicarse por la mayor distancia Ru-N que presentan estos últimos, reflejo de una débil coordinación al metal que podría resultar en una mala comunicación entre los centros bimetalicos.



**Figura 5.4** Diagrama de orbitales moleculares para el dímico de valencia mixta  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]_2\text{phz}^{2+}$ . En negro se muestran los OM ocupados y en rojo los OM vacíos.

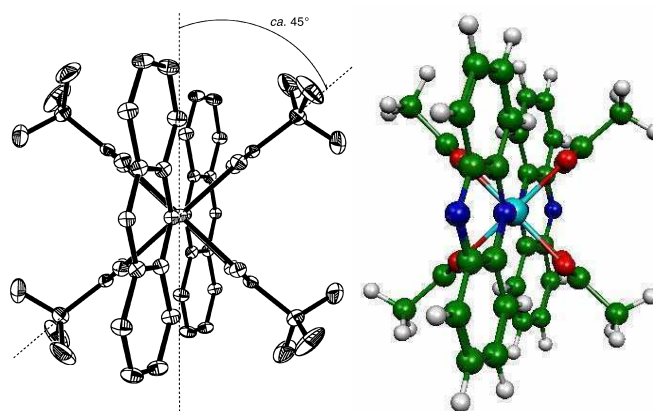
**Tabla 5.5** Contribución de los OM de los fragmentos,  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]_2^{2+}$  y phz, a los OM del dímico calculada a través del programa AOMIX<sup>33,34</sup> para algunos OM seleccionados.

OM $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]_2\text{phz}^{2+}$	% OM $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]_2^{2+}$	% OM phz
LUMO+2		96 (L+0)
LUMO+1 ( $\sigma^*$ )	86 (L+1) ( $\sigma^*$ )	8 (H-1)
LUMO+0 ( $\sigma^*$ )	92 (L+0) ( $\sigma^*$ )	4 (H-4)
HOMO-0		97 (H-0)
HOMO-1		99 (H-2)
HOMO-2 y HOMO-3 ( $\delta^*$ )	99 (H-0) y (H-1) ( $\delta^*$ )	
HOMO-4		97 (H-3)
HOMO-5 al HOMO-8 ( $\pi^*$ )	99 (H-2) al (H-5) ( $\pi^*$ )	
HOMO-9 ( $\sigma^*$ )	10 (L+1) 6 (H-26)	67 (H-1)

En el caso de los compuestos de Ru<sub>2</sub> (II,II) existe un antecedente de un polímero de Ru<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(phz)] que ha podido ser cristalizado<sup>15</sup>. Al comparar con los resultados de los cálculos se observa que las distancias y ángulos son compatibles con los datos experimentales exceptuando la distancia Ru-Ru como se mencionó en varias oportunidades (Tabla 5.6). La distancia Ru-N es un poco mayor que en el caso del compuesto de valencia mixta y nuevamente las fenazinas se ubican coplanares entre si y a casi 45° del plano de los carboxilatos, Figura 5.5.

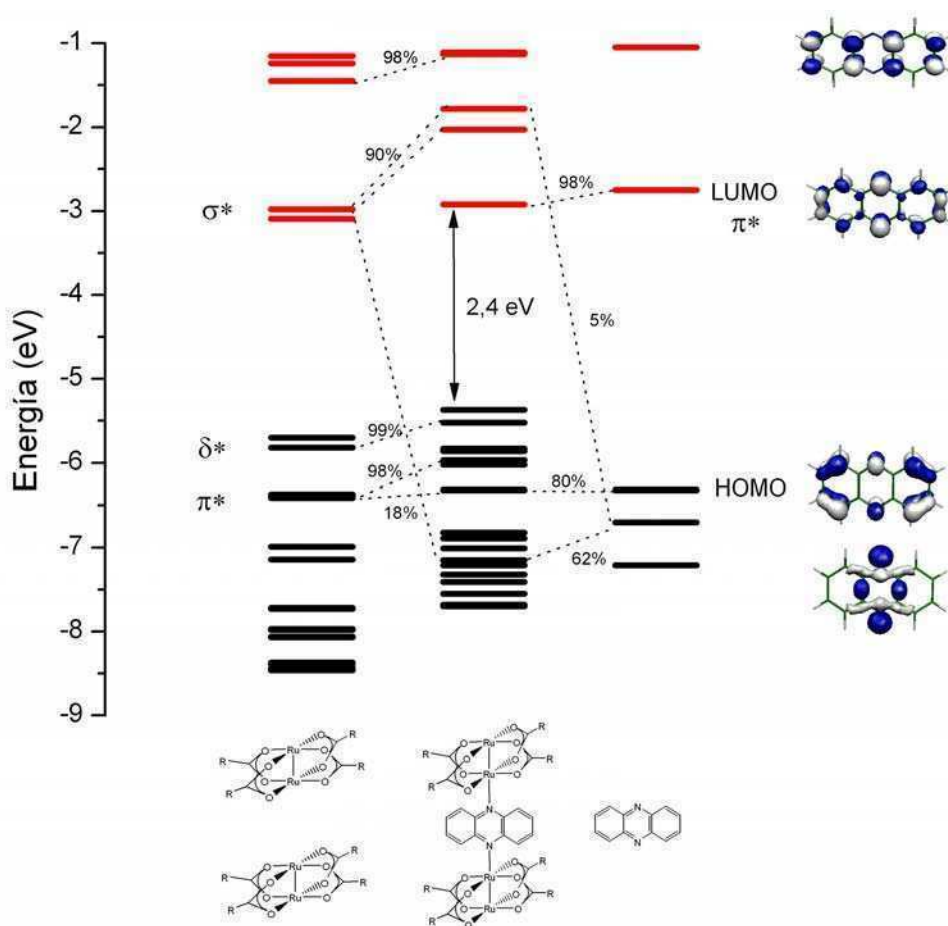
**Tabla 5.6** Comparación entre los valores calculados para las distancias de enlace (Å) y los ángulos de [Ru<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>phz]<sub>n</sub>phz (n= 1 o 2) y los experimentales para Ru<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(phz)]<sub>n</sub><sup>15</sup>.

Parámetro	[Ru <sub>2</sub> (μ-O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> phz] <sub>n</sub> phz		Experimental
	n=1	n=2	[Ru <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CCF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (phz)] <sub>n</sub>
Ru-Ru	2,449	2,447	2,3109(10)
Ru-N <sub>terminal</sub>	2,475	2,442	---
Ru-N <sub>punte</sub>	---	2,575	2,425 (2)
Ru-Ru-N	174,2°	175,4°	174,21 (4)°
Ru-N-N <sub>ter</sub>	162,0°	161,6°	---
Ru-N-N <sub>pte</sub>	---	170,2°	164,6°
O-Ru-N	96,3°	95,4°	95,68 (8)°



**Figura 5.5** a-Diagrama ORTEP para el polímero [Ru<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(phz)]<sub>n</sub> (figura tomada de la referencia 13). b- Estructura del monómero optimizado. Colores: Ru: celeste; N: azul; O: rojo; C: verde; H: blanco

Al analizar la estructura electrónica, Figura 5.6, puede verse que las energías de ambos fragmentos son similares como ocurriría también en el caso del compuesto de pirazina de  $\text{Ru}_2$  (II,II). Los orbitales ocupados más altos  $\pi^*$  y  $\delta^*$  prácticamente no presentan contribución alguna de los OM de la fenazina pero el LUMO está centrado en la phz puente como era esperado, Tabla 5.7. Esto resulta en un *gap* HOMO-LUMO algo menor, de 2,4 eV, similar al encontrado para los derivados de valencia mixta puenteados por fenazina. Al igual que estos últimos, las mediciones magnéticas no evidencian una interacción importante entre los centros bimetalícos y esto se debe, probablemente, a la gran distancia Ru-N que presentan estos compuestos.



**Figura 5.6** Diagrama de orbitales moleculares para el dímico  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]_2\text{phz}$ . En negro se muestran los OM ocupados y en rojo los OM vacíos.

**Tabla 5.7** Contribución de los OM de los fragmentos,  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]_2$  y phz, a los OM del dímero calculada a través del programa AOMIX<sup>33,34</sup> para algunos OM seleccionados.

OM $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]_2\text{phz}$	% OM $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]_2$	% OM phz
LUMO+2 ( $\sigma^*$ )	84 (L+1) y 6 (L+0) ( $\sigma^*$ )	5 (H-1)
LUMO+1 ( $\sigma^*$ )	87 (L+0) y 6 (L+1) ( $\sigma^*$ )	3 (H-1)
LUMO+0		98 (L+0)
HOMO-0 y HOMO-1 ( $\delta^*$ )	99 (H-0) y (H-1) ( $\delta^*$ )	
HOMO-2 al HOMO-5 ( $\pi^*$ )	98 (H-2) al (H-5) ( $\pi^*$ )	
HOMO-6	18 (H-2) al (H-5)	80 (H-0)
HOMO-7 y HOMO-8 ( $\delta$ )	99 (H-6) y (H-7) ( $\delta$ )	
HOMO-9 ( $\sigma^*$ )	10 (L+1) 6 (H-26)	62 (H-1)

### 5.1.3 Derivados de tetrazina

Uno de los aspectos más relevantes de la química de la tetrazina es la presencia de un OM  $\pi^*$  muy bajo en energía resultado de la presencia de un alto número de átomos de nitrógeno en el anillo aromático<sup>38</sup>. Sin embargo, a pesar de que prometía ser un mejor ligando aceptor  $\pi$  que la pirazina, sólo unos pocos compuestos se habían estudiado hasta 1985<sup>39-42</sup>. Esto se debió a las dificultades sintéticas que presenta este heterociclo, no disponible comercialmente, y a la potencial inestabilidad que podrían presentar estos sistemas dada la alta tendencia de la tetrazina a dar cicloadiciones<sup>43</sup>.

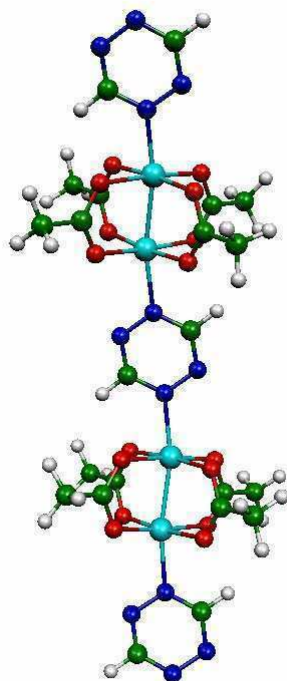
Sin embargo, el éxito obtenido con algunos polímeros de coordinación basados en metalofthalocianinas puenteadas por tetrazina, consistente en las altas conductividades eléctricas que exhiben aún en sistemas no dopados, motivó una serie más amplia de estudios<sup>43-49</sup>. Además de las mencionadas metalofthalocianinas, también incluyó otros centros metálicos arquetípicos en el campo de complejos de valencia mixta como pentaaminas de rutenio<sup>50</sup>,  $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{tz})]^{2+}$ , y pentacianoferratos<sup>51,52</sup>,  $(\text{NC})_5\text{Fe}(\mu\text{-tz})\text{Fe}(\text{CN})_5]^{5-}$ . Hasta el momento no se han reportado estudios de complejos de tetrazina coordinada a carboxilatos bimetalicos.

Para evaluar las potenciales propiedades de estos compuestos, se decidió optimizar la estructura de los monómeros y dímeros de Ru<sub>2</sub>(II,III) y Ru<sub>2</sub>(II,II), Tabla 5.8. En todos los casos, las tetrazinas se ubicaron coplanares entre si y en un plano a aproximadamente 45° respecto del plano de los carboxilatos, Figura 5.7.

**Tabla 5.8** Comparación entre los valores calculados para las distancias de enlace (Å) y los ángulos de [Ru<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>tz]<sub>n</sub>tz<sup>n+</sup> (n= 1 o 2).

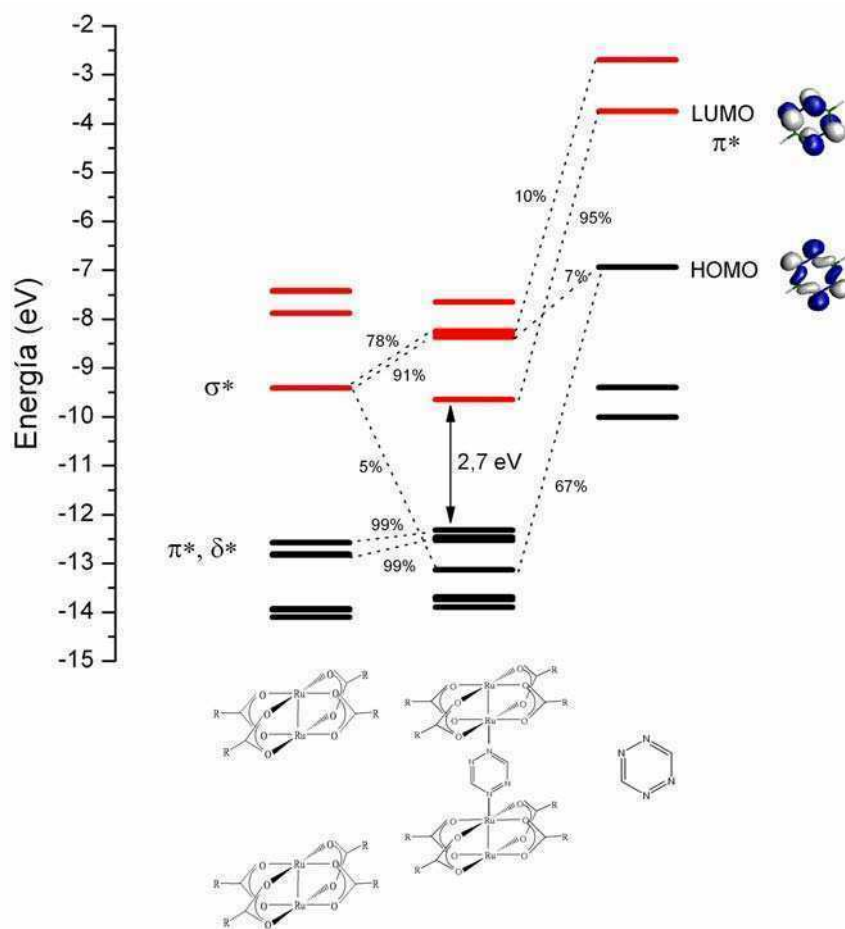
Parámetro	[Ru <sub>2</sub> (μ-O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> tz] <sub>n</sub> tz <sup>n+</sup>		[Ru <sub>2</sub> (μ-O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> tz] <sub>n</sub> tz	
	n=1	n=2	n=1	n=2
Ru-Ru	2,385	2,379	2,476	2,473
Ru-N <sub>terminal</sub>	2,273	2,262	2,138	2,121
Ru-N <sub>punte</sub>	---	2,316	---	2,163
Ru-Ru-N	170,3°	170,8°	168,1°	167,8°
Ru-N-N' <sub>ter</sub>	177,7°	177,2°	178,7°	178,6°
Ru-N-N' <sub>pte</sub>	---	178,4°	---	173,1°
O-Ru-N	99,8°	99,0°	99,4°	100,0°

La tetrazina presenta una basicidad σ pobre, por lo que el enlace M-N depende fuertemente de las características del metal y se espera un enlace más fuerte para el caso en que la retrodonación π del metal al ligando pueda ser más intensa como sería el caso del complejo (II,II) frente al (II,III). Efectivamente, se puede observar que en el caso del complejo de valencia mixta, la distancia Ru-N es semejante al análogo de pirazina, sin embargo, esta misma distancia en el complejo de Ru<sub>2</sub>(II,II) es mucho menor lo que lleva a una elongación del enlace Ru-Ru.



**Figura 5.7** Estructura del dímero (II,II) optimizado  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{tz}]_2\text{tz}$ . Colores: Ru: celeste; N: azul; O: rojo; C: verde; H: blanco

Al estudiar la estructura electrónica del compuesto de rutenio (II,III), Figura 5.8, se observa que el orbital LUMO de la tetrazina, si bien todavía se encuentra más alto energéticamente que los OM del complejo, presenta una energía menor respecto de lo observado para pirazina y fenazina. Esta disminución energética tiene como resultado que este OM ahora sí presente una contribución importante (95%) al LUMO del sistema puenteado, Tabla 5.9.



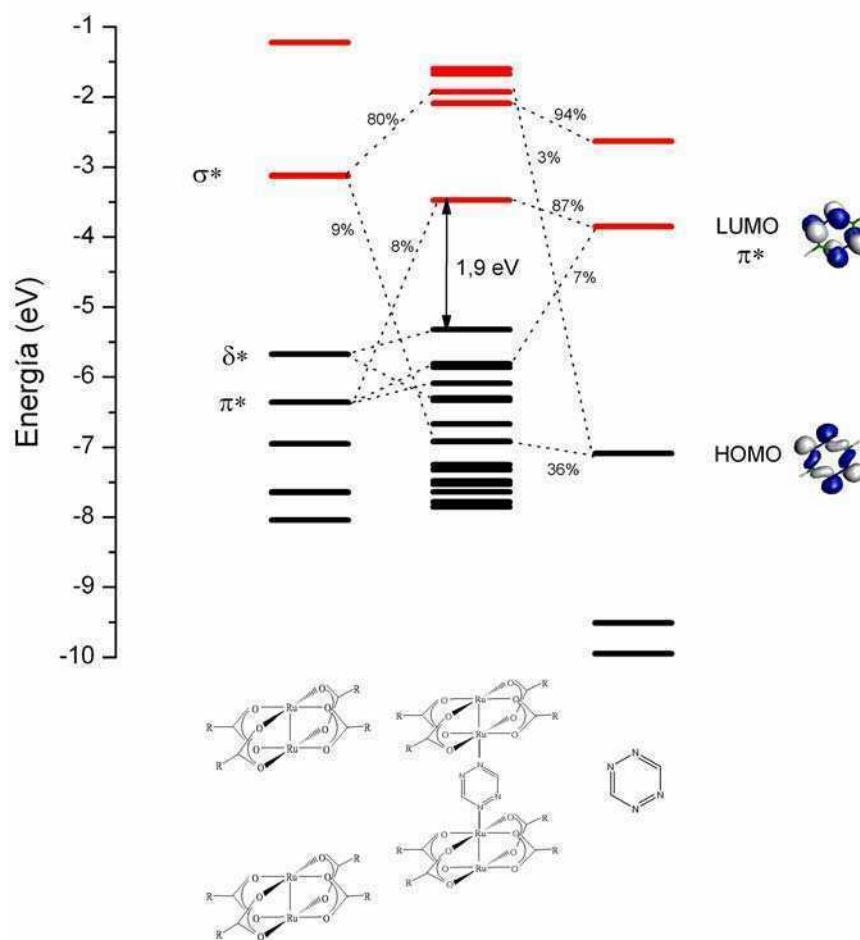
**Figura 5.8** Diagrama de orbitales moleculares para el dímico de  $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]_2\text{tz}^{2+}$ . En negro se muestran los OM ocupados y en rojo los OM vacíos.

**Tabla 5.9** Contribución de los OM de los fragmentos,  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]_2^{2+}$  y  $\text{tz}$ , a los OM del dímico calculada a través del programa AOMIX<sup>33,34</sup> para algunos OM seleccionados.

OM $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]_2\text{tz}^{2+}$	% OM $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]_2^{2+}$	% OM $\text{tz}$
LUMO+3	6 (L+0)	88 (L+1)
LUMO+2 ( $\sigma^*$ )	54 (L+0) 24 (L+1) ( $\sigma^*$ )	10 (L+1) 7 (H-0)
LUMO+1 ( $\sigma^*$ )	63 (L+1) 28 (L+0) ( $\sigma^*$ )	
LUMO+0		95 (L+0)
HOMO-0 y HOMO -1 ( $\delta^*$ )	99 (H-0) y (H-1) ( $\delta^*$ )	
HOMO-2 al HOMO-5 ( $\pi^*$ )	99 (H-2) al (H-5) ( $\pi^*$ )	
HOMO-6 ( $\sigma^*$ )	9 (H-26) y 5 (L+0)	67 (H-0)



En el caso del compuesto de Ru<sub>2</sub>(II,II) las energías de ambos fragmentos sí son similares, Figura 5.9. Al igual que en el caso del compuesto (II,III), el LUMO del complejo puenteado presenta una contribución casi total del LUMO de la tetrazina, Tabla 5.10. Sin embargo, este OM también presenta una contribución significativa (8%) de los OM  $\pi^*$  centrados en el Ru<sub>2</sub>. Todo esto resulta en un *gap* HOMO-LUMO de 1,9 eV, significativamente menor a lo encontrado en los casos anteriores.



**Figura 5.9** Diagrama de orbitales moleculares para el dímero de II,II [Ru<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>tz. En negro se muestran los OM ocupados y en rojo los OM vacíos.

**Tabla 5.10** Contribución de los OM de los fragmentos,  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]_2$  y tz, a los OM del dímero calculada a través del programa AOMIX<sup>33,34</sup> para algunos OM seleccionados.

OM $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]_2\text{tz}$	% OM $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]_2$	% OM tz
LUMO+3 ( $\delta^*$ )	80 (L+3) 10 (L+2) 10 (L+4)	
LUMO+2 ( $\sigma^*$ )	54 (L+1) 25 (L+0) ( $\sigma^*$ )	3 (H-0)
LUMO+1		94 (L+1)
LUMO+0	7 (H-4) 1 (H-5) ( $\pi^*$ )	87 (L+0)
HOMO-0 ( $\delta^*$ )	97 (H-0) ( $\delta^*$ )	
HOMO-1 ( $\pi^*$ )	46 (H-5) 44 (H-4) ( $\pi^*$ )	
HOMO-2 ( $\pi^*$ )	88 (H-3) ( $\pi^*$ )	
HOMO-3 ( $\pi^*$ )	44 (H-5) 41 (H-4) ( $\pi^*$ )	7 (L+0)
HOMO-4 ( $\delta^*$ )	91 (H-1) ( $\delta^*$ )	
HOMO-5 ( $\pi^*$ )	81 (H-2) ( $\pi^*$ )	
HOMO-6 ( $\delta$ )	97 (H-6) ( $\delta$ )	
HOMO-7 ( $\sigma^*$ )	22 (H-15) 9 (L+0)	36 (H-0)

### 5.1.4 Conclusiones

Para los sistemas con pirazina, se observó que los mismos presentaban un *gap* HOMO-LUMO de 4,1 eV y 3,0 eV para  $\text{Ru}_2$  (II,III) y  $\text{Ru}_2$  (II,II) respectivamente, mientras que la distancia Ru-N fue de 2,3 Å aproximadamente. Los compuestos ya sintetizados, presentaron una débil interacción antiferromagnética lo cual muestra que la comunicación no es lo suficientemente significativa. Si comparamos estos números con los valores obtenidos al utilizar Cl<sup>-</sup> como ligando puente, vemos que el *gap* HOMO-LUMO es del mismo orden, pero la interacción AF depende fuertemente del ángulo Ru-Cl-Ru.

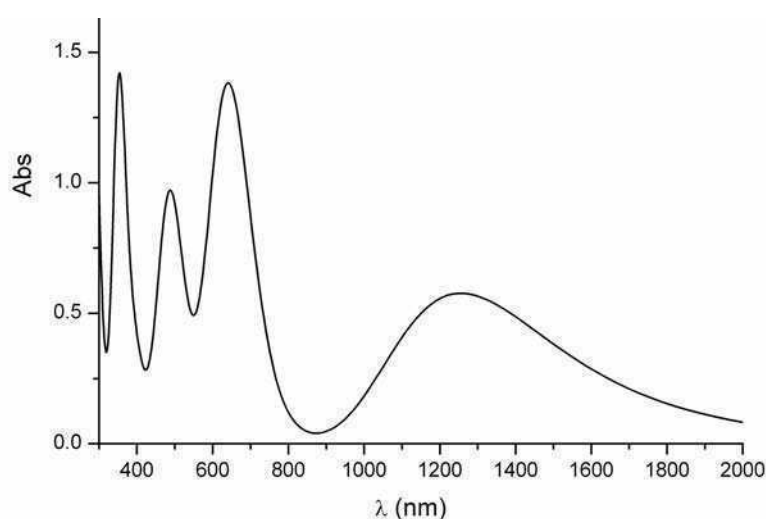
Al utilizar fenazina como ligando puente se esperaba mejorar la comunicación por presentar este ligando un sistema  $\pi$  más extendido. Si bien al analizar la estructura electrónica el resultado es el esperado ya que los *gaps* HOMO-LUMO disminuyeron a 2,6 eV y 2,4 eV para  $\text{Ru}_2$  (II,III) y  $\text{Ru}_2$  (II,II) respectivamente, el aumento de la distancia Ru-N

a 2,6 Å parece ser el factor que determina que experimentalmente se observe una comunicación ineficiente<sup>1</sup>.

Al reemplazar estos ligandos por tetrazina, con mayor carácter  $\pi$  aceptor, estos valores disminuyen a 2,7 eV y 1,9 eV respectivamente. En el caso del compuesto de valencia mixta, la distancia Ru-N es similar a la obtenida en los análogos de pirazina de 2,3 Å, pero para los sistemas de Ru<sub>2</sub>(II,II) esta distancia es significativamente menor y presenta un valor de 2,1 Å.

Tanto el factor electrónico como el estructural sugieren que estos últimos compuestos deberían presentar un mayor grado de comunicación entre los centros bimetalicos por lo que se concluye que los complejos de Ru<sub>2</sub> (II,II) con tetrazina como ligando puente son buenos candidatos para ser sintetizados de manera de estudiar sus propiedades.

En este marco, se llevó a cabo un cálculo 'TDDFT' sobre este último compuesto (en forma de bisaducto) de manera de evaluar que tipo de espectro electrónico esperar de la especie buscada. En la figura 5.10 pueden observarse cuatro bandas. La más energética, centrada a 352 nm, corresponde mayoritariamente a una TCLM (Tabla 5.11). La segunda, situada a 485 nm, presenta un caracter principalmente  $\pi_{\text{RuO}} \rightarrow \pi^*$ . La banda a 640 nm no está originada por una única transición sino que está compuesta por dos transiciones de carácter mixto; la transición más intensa que compone esta banda tiene un carácter  $\pi^* \rightarrow \pi_{\text{tz}}^*$  dominante. Finalmente, a 1231 nm se observa una banda más ancha que corresponde mayoritariamente a una TCML: 70%  $\delta^* \rightarrow \pi_{\text{tz}}^*$ ; 30%  $\pi^* \rightarrow \pi_{\text{tz}}^*$ .



**Figura 5.10** Espectro UV-Vis calculado para [Ru<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>tz<sub>2</sub>] (TDDFT) a partir de 300 nm.

**Tabla 5.11** Transiciones ópticas calculadas más relevantes para  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{tz}_2]$ .

TDDFT			
$\lambda$ (nm)	f	Asign.	%
1230,6	0,072	$\delta^* \rightarrow \pi^*_{\text{tz}}$	70
		$\pi^* \rightarrow \pi^*_{\text{tz}}$	29
680,3	0,040	$\pi_{\text{RuO}} \rightarrow \pi^*$	74
		$\sigma \rightarrow \sigma^*$	19
634,5	0,159	$\pi^* \rightarrow \pi^*_{\text{tz}}$	61
		$\pi_{\text{RuO}} \rightarrow \pi^*$	10
		$\delta^* \rightarrow \pi^*_{\text{tz}}$	10
485,4	0,105	$\pi_{\text{RuO}} \rightarrow \pi^*$	75
		$\sigma \rightarrow \sigma^*$	16
		$\pi^* \rightarrow \pi^*_{\text{tz}}$	7
352,2	0,171	$\text{H-0}_{\text{tz}} \rightarrow \pi^*$	81
		$\pi_{\text{RuO}} \rightarrow \pi^*$	10

## 5.2 Interacciones magnéticas

En nuestro grupo de investigación, la correlación entre estructura y propiedades magnéticas de los carboxilatos de rutenio de valencia mixta fue estudiada experimentalmente en forma sistemática, por variación de ligandos axiales y ecuatoriales<sup>11,53-56</sup>. En todos los casos estudiados, las interacciones resultaron antiferromagnéticas moderadas. Dado que las interacciones AF están asociadas al solapamiento entre orbitales magnéticos (portadores de electrones desapareados)<sup>57</sup>, la magnitud de las mismas resulta un indicador del solapamiento entre HOMOs de moléculas vecinas, y de la posibilidad de deslocalización de electrones a lo largo del encadenamiento (conductividad eléctrica). Por este motivo, se abordó el cálculo de las interacciones magnéticas dentro del marco dado por DFT utilizando el método BS (*broken symmetry*) ya utilizado en el capítulo 4 con el funcional UB3LYP y la base LanL2DZ. Esta información, conjuntamente con los datos obtenidos en la sección anterior, permitirá analizar si existe una buena comunicación entre los centros bimetalicos. Estos cálculos se

realizaron sobre los dímeros ya calculados con pirazina, fenazina y tetrazina en posición axial.

Al calcular los sistemas de valencia mixta, todos presentaron débiles interacciones antiferromagnéticas aproximadamente del mismo orden. Los valores obtenidos para  $\mathcal{J}$  se muestran en la Tabla 5.12 y son de  $-1,1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $-1,1 \text{ cm}^{-1}$  y  $-0,9 \text{ cm}^{-1}$  para pz, phz y tz respectivamente. Dada la pequeña magnitud de la interacción no es posible obtener resultados cuantitativos confiables para estos compuestos pero sí es posible sacar algunas conclusiones cualitativas. Los resultados son consistentes con los valores experimentales encontrados de  $-2,3 \text{ cm}^{-1}$  y  $-3,1 \text{ cm}^{-1}$  para la pirazina<sup>11, 17</sup> y de  $-1,5 \text{ cm}^{-1}$  y  $-0,65 \text{ cm}^{-1}$  para la fenazina<sup>17</sup>. En el primer caso, la pobre comunicación entre los centros parecería deberse a una gran diferencia de energía entre los orbitales centrados en el  $\text{Ru}_2$  y el ligando puente. En el segundo caso, no tanto a la diferencia de energía entre los orbitales (menor que en la pz) sino mas bien a la gran distancia Ru-N producto del impedimento estérico de la fenazina. Al utilizar tetrazina como ligando puente no se observa un aumento en la interacción magnética. Esto es llamativo ya que, al comparar con la pz, se ve que presenta un *gap* HOMO-LUMO menor y una distancia Ru-N similar, lo cual debería resultar en un mayor parámetro de acoplamiento  $\mathcal{J}$ . Y, al comparar con la phz, presenta un *gap* HOMO-LUMO similar y una distancia Ru-N menor, lo que debería también resultar en un valor de  $\mathcal{J}$  mayor. Si bien no es posible sugerir una explicación definitiva de este hecho, probablemente se deba a que las tres interacciones son muy débiles, y aproximadamente de la misma magnitud, por lo que este método no permite discernir cuantitativamente una de otra.

**Tabla 5.12** Comparación entre la magnitud del acoplamiento magnético  $\mathcal{J}$ , el *gap* HOMO-LUMO y la distancia Ru-N calculados para  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{L}]_2\text{L}^{2+}$  (L=pz, phz y tz).

Ligando axial	$\mathcal{J} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	<i>gap</i> HOMO-LUMO (eV)	$d_{\text{Ru-N}} \text{ (Å)}$
pz	-1,1	4,1	2,256
phz	-1,1	2,7	2,385
tz	-0,9	2,6	2,273

El caso de los compuestos de  $\text{Ru}_2$  (II,II) es interesante dada la dificultad en la obtención de datos magnéticos experimentales confiables. Si bien en el caso de interacciones muy débiles este método no permite la obtención de valores cuantitativos, sí es posible analizar la

magnitud del valor que debería presentar el sistema. En el caso de la pirazina, el acoplamiento antiferromagnético calculado es mayor al obtenido en el caso anterior y presenta un valor de  $-8,7 \text{ cm}^{-1}$ , Tabla 5.13. Esta estimación de la magnitud del  $\mathcal{J}$  esperado, podría facilitar el ajuste de los datos experimentales sobre estos compuestos. En el caso de la fenazina, que presenta un *gap* levemente menor y una  $d_{\text{Ru-N}}$  mayor que los compuestos de pz, se observa que el  $\mathcal{J}$  obtenido es de  $-2,1 \text{ cm}^{-1}$ . Esto es consistente con lo esperado y muestra que los sistemas con phz como ligando puente no resultan adecuados a la hora de buscar una buena comunicación electrónica entre los centros bimetalicos. Al analizar el compuesto con tetrazina, se observó que presentaba un  $\mathcal{J}$  de  $-15,1 \text{ cm}^{-1}$ . Es el mayor acoplamiento obtenido y es consistente con el hecho de que no solo el *gap* HOMO-LUMO es menor que el del resto de los sistemas estudiados sino que la distancia Ru-N es muy pequeña, tan solo  $2,138 \text{ \AA}$ .

Los resultados obtenidos en esta sección permiten reafirmar las conclusiones de la sección anterior: los compuestos de rutenio (II,II) con tetrazina como ligando axial resultan los mejores candidatos para encarar la síntesis de sistemas de alta deslocalización a lo largo del encadenamiento polimérico.

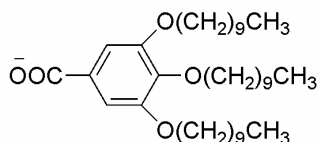
**Tabla 5.13** Comparación entre la magnitud del acoplamiento magnético  $\mathcal{J}$ , el *gap* HOMO-LUMO y la distancia Ru-N calculados para  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{L}]_2\text{L}$  (L=pz, phz y tz)

Ligando axial	$\mathcal{J} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	<i>Gap</i> HOMO-LUMO (eV)	$d_{\text{Ru-N}} \text{ (\AA)}$
pz	-8,7	3,0	2,317
phz	-2,1	2,6	2,475
tz	-15,1	1,9	2,138

### 5.3 Síntesis y caracterización de compuestos puenteados por tetrazina

Como conclusión de los resultados obtenidos en las primeras dos secciones, se decidió que el compuesto de  $\text{Ru}_2$  (II,II) con tetrazina como ligando puente podía ser un buen candidato para ser sintetizado y observar si presentaba las propiedades esperadas. Dado que este ligando heterocíclico no se encuentra disponible comercialmente, se encaró en primer lugar

la síntesis del mismo. Esto representó un desafío experimental ya que la tetrazina requiere una síntesis cuidadosa debido a su particularidad de sublimar a temperatura ambiente. Una vez obtenido el ligando, se encaró la síntesis de un polímero de coordinación a partir de un derivado de rodio:  $\text{Rh}_2(\mu\text{-3,4,5-B3OC10})_4$  (3,4,5-B3OC10 = 3,4,5-trideciloxibenzoato, Esquema 5.2).



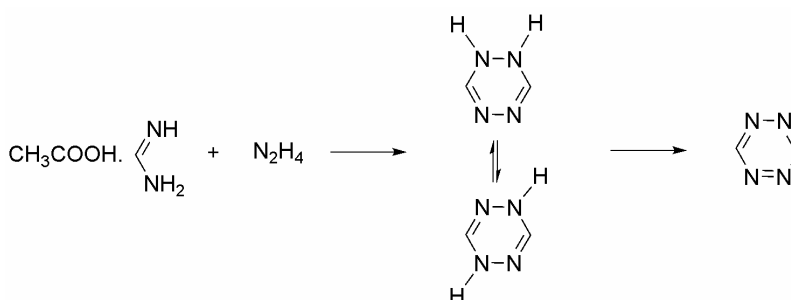
3,4,5-B3OC10

**Esquema 5.2** 3,4,5-B3OC10 = 3,4,5-trideciloxibenzoato

Los complejos de rodio han sido estudiados exhaustivamente en el grupo y constituyen buenos modelos para estudiar la química de coordinación de sus análogos de rutenio ya que son compuestos diamagnéticos, relativamente estables y no son sensibles al aire<sup>58</sup>. Por todas estas razones son más sencillos de sintetizar y caracterizar. Por último, con estos resultados, se encaró la síntesis del polímero de rutenio buscado.

### 5.3.1 Síntesis y caracterización del ligando tetrazina

La primera síntesis de tetrazina, a partir de la decarboxilación térmica del ácido 3,6-dicarboxi-1,2,4,5-tetrazina, fue reportada en 1900 por Hantzsch *et al*<sup>59</sup>. Sin embargo, al tratarse de un método que incluye múltiples pasos de muy bajo rendimiento, se optó por un método alternativo publicado por Saber *et al*<sup>60</sup>. En el mismo, la tetrazina se obtiene a partir de acetato de formamidina e hidrato de hidracina luego de una secuencia de pasos de condensación y eliminación que incluyen la formación del intermediario dihidro-1,2,4,5-tetrazina, Esquema 5.3.

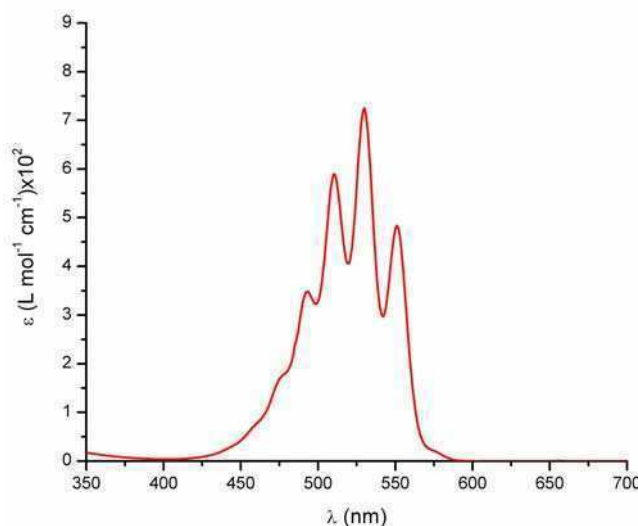


**Esquema 5.3** Síntesis de 1,2,4,5-tetrazina<sup>60</sup> a partir de acetato de formamidina e hidrato de hidracina.

Debido a su bajo peso molecular, la tetrazina es un compuesto muy volátil que sublima a temperatura ambiente. Por este motivo fue importante cuidar tanto en la síntesis como en el proceso de purificación la temperatura de trabajo. Así, se trabajó entre 0°C y 10°C durante la síntesis y a -50°C al aplicar vacío.

La caracterización del sólido rojo brillante obtenido ( $^1\text{H}$ -RMN: un único singulete a 10,4 ppm;  $^{13}\text{C}$ -RMN: una única señal a 160,5 ppm; IR<sup>61</sup>: 3084  $\text{cm}^{-1}$ , 1445  $\text{cm}^{-1}$  y 888  $\text{cm}^{-1}$  entre otras) confirmó la naturaleza y pureza del mismo.

El espectro UV-Vis en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Figura 5.11) presentó cuatro bandas en la región del visible a 493 nm ( $\log \epsilon = 2,54$ ), 510 nm ( $\log \epsilon = 2,77$ ), 530 nm ( $\log \epsilon = 2,86$ ) y 551 nm ( $\log \epsilon = 2,68$ ).



**Figura 5.11** Espectro UV-vis para la tetrazina ( $[\text{tz}] = 1,53 \text{ mM}$ ) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

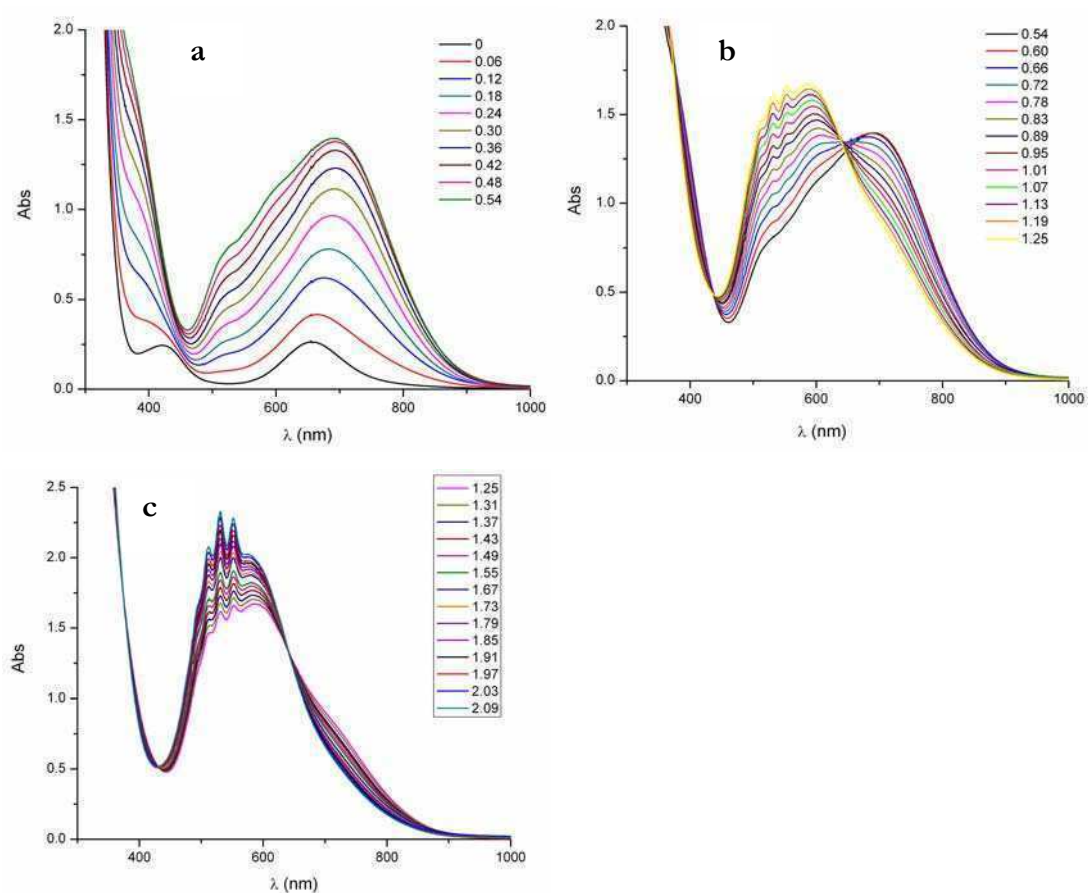
### 5.3.2 Síntesis y caracterización del complejo $\text{Rh}_2(\mu\text{-}3,4,5\text{-B}3\text{OC}10)_4\text{tz}$

La reacción del complejo  $\text{Rh}_2(\mu\text{-}3,4,5\text{-B}3\text{OC}10)_4$  con tetrazina se llevó a cabo en solución en las condiciones descritas en el capítulo 2. El progresivo cambio de color es consistente con sucesivas etapas de coordinación axial como se discutirá a continuación. El sólido obtenido por evaporación de la solución final correspondió a un compuesto con una estequiometría complejo:tz igual a 1:1 (Análisis elemental: %C exp. (calc.) 68,4 (68,1); %H exp. (calc.) 10,3 (10,0); %N exp. (calc.) 2,1 (2,1)). La persistencia de las bandas IR correspondientes a  $\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_2)$  y  $\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$ , 1558  $\text{cm}^{-1}$  y 1409  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente para el complejo libre de tetrazina<sup>55</sup> y 1559  $\text{cm}^{-1}$  y 1408  $\text{cm}^{-1}$  para el complejo sintetizado,



constituye una evidencia de que el núcleo bimetalico permanece intacto. La señal detectada para tetrazina en  $^1\text{H}$ -RMN (un único singulete desplazado a campos altos respecto de la tetrazina libre) sugiere que la tetrazina coordina en forma simétrica resultando en un compuesto de carácter polimérico.

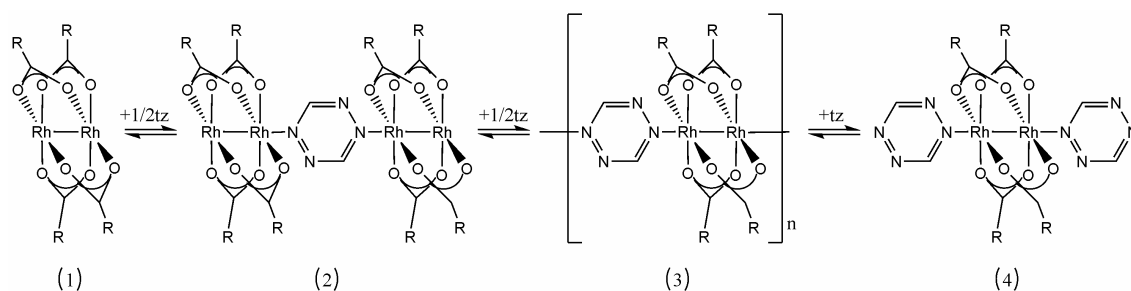
Para tratar de entender como es la formación del polímero de tetrazina en solución, se realizó una titulación espectrofotométrica del compuesto cuyos resultados se muestran en la Figura 5.12. El espectro UV-vis del complejo de rodio libre de tetrazina en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  presentó en la zona del visible dos bandas a 655 y 420 nm que pueden asignarse a las transiciones  $\pi^*(\text{Rh}_2)-\sigma^*(\text{Rh}_2)$  y  $\pi^*(\text{Rh}_2)-\delta^*(\text{Rh}-\text{O})$  respectivamente<sup>62</sup>. En el UV se hallan las bandas correspondientes a las transiciones de los anillos aromáticos.



**Figura 5.12** Espectros UV-vis correspondientes a la titulación de  $\text{Rh}_2(\mu\text{-}3,4,5\text{-B}_3\text{OC}_{10})_4$  con tetrazina en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  separados según la relación de moles de tetrazina agregados por mol de complejo (x). (a) 0-0,5; (b) 0,5-1,3; (c) 1,3-2,1. La leyenda en cada uno de los gráficos indica la relación molar tz/complejo (x) en cada espectro.

Se observa que para relaciones molares  $\text{tz}/\text{complejo (x)}$  entre 0 y 0,5, la banda localizada a 420 nm se superpone con otra más intensa localizada a aproximadamente 380 nm (Figura 5.12a). En el caso de la banda ubicada originalmente a 655 nm, se observa que se corre hacia 695 nm con  $\frac{1}{2}$  equivalente de tetrazina y que luego vuelve hacia 588 nm al agregar más ligando con un punto isobéstico no completamente definido a 648 nm. El hombro que aparece entre 500 y 550 nm probablemente pertenece a las bandas de la tetrazina montadas sobre la banda más intensa. Al llegar a  $x=1$  ya se ve claramente el perfil del espectro de la tetrazina (Figura 5.12b). Entre  $x=1,3$  y  $x=2,1$  la banda a 588 nm se mantiene prácticamente constante (Figura 5.12c) y se superpone con las bandas correspondientes al espectro de la tetrazina.

Este sistema presentó una asignación más difícil que en el caso de los derivados de pirazina<sup>8,55</sup> ya que las bandas de absorción del ligando caen en la región a analizar, sin embargo, es posible plantear un mecanismo equivalente (Esquema 5.4)

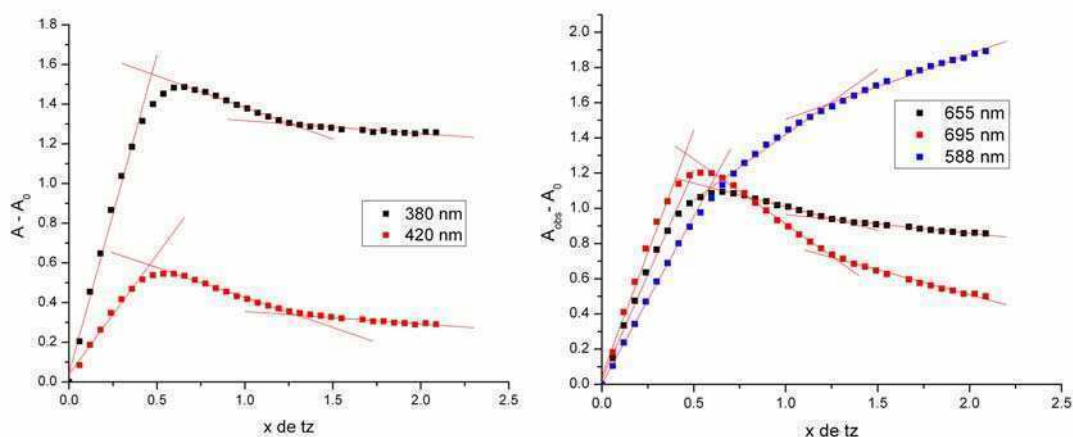


**Esquema 5.4** Sucesivas etapas de coordinación axial de tetrazina.

Para intentar confirmar el número y la estequiometría de las especies presentes, se utilizó la técnica de relaciones molares<sup>8</sup>, graficando la absorbancia corregida para cada una de las bandas señaladas,  $(A_{\text{obs}} - A_0)$  donde  $A_{\text{obs}}$  es la absorbancia observada y  $A_0$  es la absorbancia para el complejo libre de tetrazina) en función de la relación molar  $x = n^\circ \text{ moles de tz} / n^\circ \text{ moles de complejo}$ , Figura 5.13.

Al seguir la absorbancia a 380, 420, 655, 695 y 588 nm, se concluye que es posible sugerir la presencia de al menos dos aductos de tetrazina. Las intersecciones a  $x=0,5$  son consistentes con la formación del dímero puenteado por tetrazina (2) mostrado en el esquema anterior. Las intersecciones a  $x=1,2$  indicarían la presencia del polímero (3) u oligómeros inferiores.

Debido a la alta absorción proveniente de la tetrazina libre, no fue posible seguir la titulación para  $x > 2$  por lo que no es posible corroborar la presencia del bisaducto (4).



**Figura 5.13** Gráficos de relación molar para 380, 420, 655, 695 y 588 nm.  $A_{\text{obs}}$ =absorbancia observada;  $A_0$ =absorbancia para el complejo libre de tetrazina.

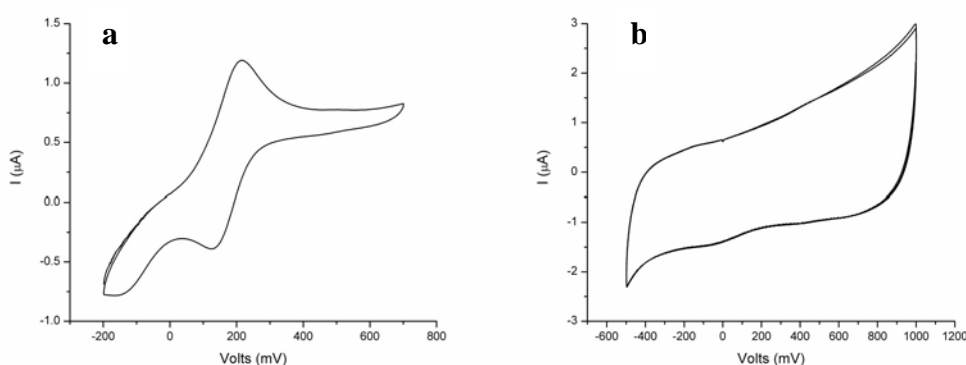
Con todas estas herramientas, evidencia de la formación de especies 1:1 en solución y aislamiento del polímero en forma de sólido, se decidió encarar la síntesis del complejo de rutenio (II,II).

### 5.3.3 Síntesis y caracterización del complejo $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_4\text{tz}$

El complejo buscado se sintetizó a partir de  $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_4$  previamente sintetizado en el laboratorio<sup>55</sup>. Los resultados obtenidos en la sección anterior sugieren que la síntesis podría realizarse en presencia de un exceso de tetrazina ya que el mismo es fácilmente eliminable por evaporación. Por este motivo, se decidió trabajar con una relación complejo:tetrazina 1:2.

Dada la alta tendencia a la oxidación que presentan los complejos de rutenio divalente, en primer lugar es necesario descartar la posibilidad de que ocurra una reacción redox de esfera externa entre el complejo de rutenio y la tetrazina. Para esto, se midió en primer lugar el espectro UV-Vis del complejo en acetonitrilo (solvente coordinante que ocupa la posición axial) y luego se le agregó tetrazina al mismo. El espectro obtenido es el resultante de la suma de los espectros de las especies por separado, lo cual es un indicio de que no ocurre una reacción redox.

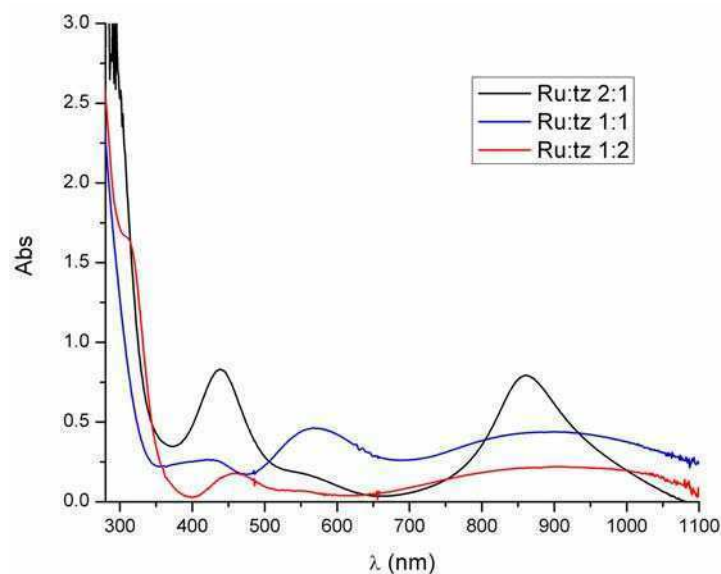
Para confirmarlo, se encararon estudios electroquímicos tanto en acetonitrilo como en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Se realizaron las voltametrías cíclicas para estos dos compuestos, utilizando  $\text{TBA}(\text{PF}_6)$  (TBA= tetrabutilamonio) aproximadamente 0,1 M y ferroceno como referencia interna. Las mismas mostraron en el caso de los complejos de rutenio una reducción cuasi-reversible de 1 electrón. La cupla  $\text{Ru}_2^{5+/4+}$  presentó un  $E_{1/2}$  vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  de -223 mV en acetonitrilo y de -404 mV en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y la tetrazina no presentó ningún proceso redox en la ventana inmediata, Figura 5.14. Esto es consistente con los valores informados de la cupla  $\text{Ru}_2^{5+/4+}$  vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  para  $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$  y  $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4$  en acetonitrilo:  $E_{1/2} = -340$  mV<sup>63</sup>.



**Figura 5.14** a- Voltametría cíclica para  $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_4$  en acetonitrilo/TBA(PF<sub>6</sub>) vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ . b- Voltametría cíclica para la tetrazina en acetonitrilo/TBA(PF<sub>6</sub>) vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ .

Una vez descartada la posibilidad de que ocurra una reacción redox entre los reactivos, se encaró la síntesis del polímero buscado. Para ello, se siguió una técnica similar a la descripta para el caso del análogo de Rh. Sin embargo, a diferencia del caso precedente, el sólido obtenido fue caracterizado como un bisaducto con estequiometría complejo:tz 1:2: %C exp. (calc.) 32,5 (33,6); %H exp. (calc.) 4,4 (4,5); %N exp. (calc.) 15,4 (15,7). El espectro IR presentó bandas características de los carboxilatos de rutenio (ver capítulo 2) lo cual constituye una evidencia de que el núcleo bimetalico permanece intacto.

El espectro UV-vis en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  presenta tres bandas anchas en el visible: una a 463 nm, una más débil a aproximadamente 552 nm y otra más ancha centrada en 880 nm (Figura 5.15, trazo rojo).



**Figura 5.15** Espectros UV-vis en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> para distintas estequiometrías Ru<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>:tz.

Como se mencionó anteriormente, el compuesto obtenido fue un bisaducto ya que al parecer el enlace Ru-tz es más fuerte que en el caso de los complejos de rodio, lo que hace imposible obtener el polímero partiendo de un exceso de tetrazina. De forma de obtener el polímero buscado, se sintetizó el compuesto nuevamente utilizando una estequiometría de partida 1:1. El solvente se evaporó contra vacío y en este caso no se observó el desprendimiento de vapores de tetrazina. El sólido violeta obtenido resultó ser muy poco soluble en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y fue caracterizado por análisis elemental, IR y UV-Vis. El espectro IR presentó nuevamente las bandas características de los carboxilatos de rutenio, ver capítulo 2, lo cual constituye una evidencia de que el núcleo bimetalico permanece intacto. El análisis elemental resultó consistente con una especie complejo:tz 1:1: %C exp. (calc.) 32,8 (34,2); %H exp. (calc.) 4,8 (4,8); %N exp. (calc.) 7,8 (8,9); este hecho, sumado a la baja solubilidad en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sugieren un carácter polimérico.

Al estudiar el espectro UV-vis, se observan nuevamente tres bandas: una a 421 nm, una más intensa a aproximadamente 569 nm y otra más ancha centrada en 880 nm (Figura 5.15, trazo azul). De manera de completar el análisis se tomó también el espectro UV-Vis para una relación Ru<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>:tz aproximadamente 2:1 ((Figura 5.15, trazo negro). Este último espectro presentó una banda a 439 nm, otra a 556 nm y finalmente una a 859 nm. Como puede observarse, la posición de las bandas no se modifica mucho al variar la estequiometría. La que presenta un mayor corrimiento es la de mayor energía que se corre

desde 421 a 463 nm. Lo que varía es la intensidad relativa de las bandas, pero para poder formular un mecanismo como en el caso del complejo de rodio, sería necesario obtener más espectros para estequiometría intermedias.

Es interesante la aparición de esta última banda cerca del infrarrojo, ausente en los derivados de pirazina. Si se compara este espectro con el calculado en la sección 5.1.4, puede observarse que las bandas en el espectro experimental están corridas hacia el UV respecto del espectro calculado, probablemente como consecuencia de haber realizado el cálculo 'TDDFT' en vacío. Sin embargo, el perfil de ambos espectros es similar. En este contexto, la banda ancha puede asignarse a una TCML ( $\pi_{Ru}^* - \pi_{tz}^* + \delta_{Ru}^* - \pi_{tz}^*$ ) y la baja energía que presenta es el resultado de la disminución del *gap* HOMO-LUMO al utilizar en conjunto tz como ligando puente y rutenio divalente.

## 5.4 Conclusiones

Se estudió la influencia del ligando axial sobre la deslocalización de la densidad electrónica para los carboxilatos de rutenio (II,III) y (II,II) con pirazina, fenazina y tetrazina como ligandos axiales. En el caso de los compuestos para los cuales se contaba con resultados experimentales, los datos calculados fueron compatibles con estos de una manera satisfactoria. Según lo analizado, el *gap* HOMO-LUMO disminuye al ir de pirazina a fenazina a tetrazina.

Se utilizaron metodologías complementarias: por un lado se calcularon las estructuras moleculares y electrónicas para todos los sistemas estudiados; por el otro, se estimaron las constantes de acoplamiento magnético utilizando la aproximación BS. Esta última metodología permitió, en el caso de los compuestos divalentes, estimar la magnitud de la constante de acoplamiento esperada y así simplificar el ajuste de los datos magnéticos experimentales que suelen presentar ambigüedades.

A partir de los resultados obtenidos, se propuso el sistema de Ru<sub>2</sub>(II,II) con tetrazina como ligando axial como un buen candidato para mejorar la comunicación electrónica a lo largo de la cadena. Se sintetizó y caracterizó el compuesto exitosamente en forma de bisaducto y de polímero. La aparición de una banda a 860 nm en el espectro electrónico es un indicio de la mayor deslocalización de la densidad electrónica.

## 5.5 Referencias

- [1] Mikuriya, M.; Yoshioka, D.; Handa, M. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2194.
- [2] Kitagawa, S.; Noro, S. en *Comprehensive Coordination Chemistry*; Mc Cleverty, J.; Meyer, T.J. Eds.; Elsevier Pergamon: Amsterdam, 2004, vol. 7, 231.
- [3] Constable, E.C. en *Comprehensive Coordination Chemistry*; Mc Cleverty, J.; Meyer, T.J. Eds.; Elsevier Pergamon: Amsterdam, 2004; vol. 7, 263.
- [4] Richardson, H.W.; Wasso, J.R.; Hatfield, W.E. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 484.
- [5] Haddad, M.S.; Hendrickson, D.N.; Cannady, J.P.; Drago, R.S.; Bieksza, D.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 898.
- [6] Darriet, J.; Haddad, M.S.; Duesler, E.N.; Hendrickson, D. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2679.
- [7] Johnson, C.R.; Shepherd, R.E. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2439.
- [8] Wesemann, J.L.; Chisholm, M.H.; Christou, G.; Folting, K.; Huffman, J.C.; Samuels, J.A.; James, C.A.; Woodruff, W.H. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3643.
- [9] Cotton, F.A.; Felthouse, T.R. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 328.
- [10] Morosin, B.; Hughes, R.C.; Soos, Z.G. *Acta Crystallogr. B* **1975**, *31*, 762.
- [11] Cukiernik, F.D.; Giroud-Godquin, A.-M.; Maldivi, P.; Marchon, J.-C. *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *215*, 203.
- [12] Handa, M.; Yoshioka, D.; Mikuriya, M.; Hiromitsu, I.; Kasuga, K. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2002**, *376*, 257.
- [13] Cotton, F.A.; Felthouse, T. R. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 600.
- [14] Cotton, F.A.; Kim, Y.; Ren, T. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2723.
- [15] Miyasaka, H.; Clerac, R.; Campos-Fernandez, C.S.; Dunbar, K.R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 858.
- [16] Beck, E.J.; Drysdale, K.D.; Thompson, L.K.; Li, L.; Murphy, C.A.; Aquino, M.A.S. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *279*, 121.
- [17] Yoshioka, D.; Mikuriya, M.; Handa, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 2205.
- [18] Telser, J.; Drago, R.S. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3114.
- [19] Telser, J.; Miskowski, V.M.; Drago, R.S.; Wong, N.M. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4765
- [20] O'Connor, C.J. *Prog. Inorg. Chem.* **1982**, *29*, 203.
- [21] Bonnet, L.; Cukiernik, F.D.; Maldivi, P.; Giroud-Godquin, A.M.; Marchon, J.C.; Ibn-Elhaj, M.; Guillon, D.; Skoulios, A. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 31.
- [22] Schlick, U.; Teichert, F.; Hanack, M. *Synthetic Metals*, **1998**, *92*, 75.
- [23] Brédas, J.-L. *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 263.

- [24] Nalwa, H.S. *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 341.
- [25] Creutz, C.; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3988.
- [26] Kaim, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 171.
- [27] Kobel, W.; Hanack, M. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 103.
- [28] Kameke, A. von; Tom, G.M.; Taube, H. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1790.
- [29] Adeyemi, S.A.; Johnson, E.C.; Miller, F.J.; Meyer, T.J. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2371.
- [30] Wesemann, J.L.; Chisholm, M.H. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3258-3267.
- [31] Lavalley, D.K.; Fleischer, E.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2583.
- [32] Cotton, F.A.; Kim, Y.; Ren, T. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2608.
- [33] Gorelsky, S.I. *AOMIX: Program for Molecular Orbital Analysis*; University of Ottawa, **2009**, <http://www.sg-chem.net/>
- [34] Gorelsky, S.I.; Lever, A.B.P. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 187.
- [35] Chesnut, D.J.; Plewak, D.; Zubieta, J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2567.
- [36] Graham, P.M.; Pike, R.D.; Sabat, M.; Bailey, R.D.; Pennington, W.T. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5121.
- [37] Megumu, M.; Susumu, K.; Naohiko, U.; Masaka, N. Masahiko, M.; Hajime, M. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 826.
- [38] Kaim, W. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *230*, 127.
- [39] Gustav, K.; Schmitt, C.J. *Z. Chem.* **1969**, *9*, 32.
- [40] Schilt, A.A.; Dunbar, W.E.; Gandrud, B.W.; Warren, S.E. *Talanta*, **1970**, *17*, 649.
- [41] Herberhold, M.; Süß-Fink, M. *Z. Naturforsch.* **1976**, *31B*, 1489.
- [42] Schneider, O.; Hanack, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 784.
- [43] Sauer, J. Sustmann, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *19*, 779.
- [44] Hanack, M.; Deger, S.; Lange, A. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *83*, 115.
- [45] Schneider, O.; Hanack, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *95*, 804.
- [46] Hanack, M.; Lange, A.; Grosshans, R. *Synth. Met.* **1991**, *45*, 59.
- [47] Hanack, M.; Gül, A.; Subramanian, L.R. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1542.
- [48] Pohmer, J.; Hanack, M.; Barcina, O. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 957.
- [49] Hanack, M.; Lang, M. *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 819.
- [50] Cacelli, I.; Campanile, S.; Denti, G.; Ferretti, A.; Sommovigo, M. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1379.
- [51] Glöcke, M.; Kaim, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 3072.
- [52] Glöcke, M.; Kaim, W.; Klein, A.; Roduner, E.; Hübner, G.; Zalis, S.; van Slageren, J.; Renz, F.; Güttlich, O. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2256.



- [53] Cukiernik, F.D. *Tesis doctoral*, Universidad de Grenoble, 1993.
- [54] Chaia, Z.D. *Tesis doctoral*, Universidad de Buenos Aires, 2002.
- [55] Rusjan, M.C. *Tesis doctoral*, Universidad de Buenos Aires, 2003.
- [56] Cukiernik, F.D.; Luneau, D.; Marchon, J.C.; Maldivi, P. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3698.
- [57] Kahn, O. *Molecular Magnetism*, VCH: New York, 1993.
- [58] Chifotides, H.T.; Dunbar, K.R. en *Multiple Bonds between Metal Atoms*, Cotton, F.A.; Murillo, C.A.; Walton, R.A. Eds.; 3ra Edición; Springer Science and Business Media Inc.: New York, 2005; 465.
- [59] Hantzsc, A.; Lehmann, M. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1900**, *33*, 3668.
- [60] Sauer, J.; Heldmann, D.K.; Hetzenegger, J.; Krauthan, J.; Sichert, H.; Schuster, J. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2885.
- [61] Spencer, G.H.; Cross, P.C.; Wiberg, K.B. *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 1939.
- [62] Boyar, E.B.; Robinson, S.D. *Coord. Chem. Rev.* **1983**, *50*, 109.
- [63] Lindsay, A.J.; Wilkinson, G.; Motevalli, M.; Hursthouse, M.B. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 2321.

## **Capítulo 6**

### **Simulación de los polímeros de coordinación en fase cristal líquido**



---

## Capítulo 6

### Simulación de los polímeros de coordinación en fase cristal líquido

---

La conformación del polímero es determinante a la hora de estudiar las propiedades físicas del compuesto. Dada la dificultad experimental intrínseca de estudiar la estructura de la fase CL, se decidió encarar un estudio teórico que permita analizar en detalle los distintos factores que afectan la organización en la mesofase. Para ello es necesario trabajar con un gran número de moléculas por lo que el sistema se vuelve demasiado grande como para utilizar la mecánica cuántica (MC). Aún la utilización de métodos semiempíricos sería muy costosa computacionalmente para estudiar este tipo de sistemas. Por este motivo, se decidió encarar el análisis desde un punto de vista clásico. La mecánica molecular (MM), al ignorar la naturaleza cuántica de los electrones y calcular la energía del sistema como una función de las coordenadas nucleares, es ideal para trabajar con un gran número de átomos. En estos métodos clásicos, la energía potencial suele estar representada por una función llamada campo de fuerza donde la energía de la molécula y las fuerzas que actúan sobre los átomos son calculadas a partir de las posiciones atómicas<sup>1</sup>.

Existen diversos campos de fuerza que utilizan diferentes formas funcionales para describir las variadas interacciones intra e intermoleculares. La forma particular del mismo va a depender de la exactitud requerida y del objetivo para el que se lo esté utilizando. A lo largo del desarrollo de los campos de fuerza, estos se dividieron básicamente en dos ramas. La primera rama incluye los trabajos realizados por Allinger *et al* (MM1<sup>2</sup>, MM2<sup>3</sup>, MM3<sup>4,6</sup>, MM4<sup>7-10</sup>) que se focalizan en la predicción de estructuras y propiedades moleculares por lo general de moléculas pequeñas. Para ello, utilizan formas funcionales complejas que incluyen términos cruzados. La segunda rama está orientada al modelado de moléculas

grandes como proteínas y polímeros. Esta categoría incluye los campos de fuerza AMBER<sup>11,12</sup>, CHARMM<sup>13</sup> y OPLS<sup>14</sup> cuyas formas funcionales son más simples. A pesar de ello, suelen dar buenos resultados y es por esto que se decidió trabajar con el campo de fuerza AMBER para realizar el modelado de los polímeros de coordinación bajo análisis. Este campo de fuerza está representado por la ecuación 6.1 donde se observa que la energía potencial del sistema,  $V$ , es función de las posiciones de las  $N$  partículas o átomos considerados.

$$V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{\text{enlaces}} \frac{k_i}{2} (l_i - l_{i,0})^2 + \sum_{\text{ángulos}} \frac{k'_i}{2} (\theta_i - \theta_{i,0})^2 + \sum_{\text{torsiones}} \frac{v_n}{2} (1 + \cos(n\omega - \gamma)) \quad (6.1)$$

$$+ \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left( \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \right)$$

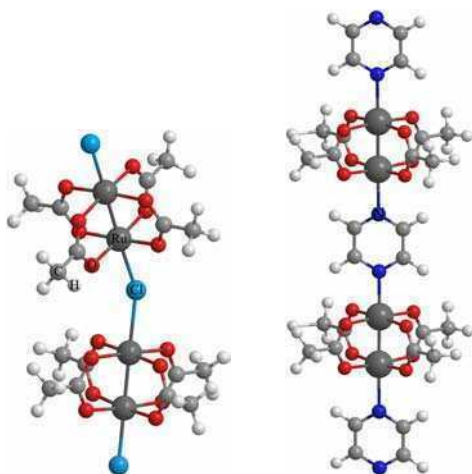
El primer término de la ecuación representa la sumatoria de las interacciones entre pares de átomos enlazados (estiramiento de enlace), las que están modeladas por un potencial armónico. El segundo término involucra la flexión entre tres átomos enlazados, que también se encuentra modelada por un potencial armónico. El tercer término está constituido por un potencial de torsión que modela cómo cambia la energía cuando un enlace rota. Finalmente, el cuarto término representa la sumatoria de las contribuciones de no-enlace que describen la interacción entre átomos a distancia. Están modeladas por un potencial coulombico para las interacciones electrostáticas y por un potencial Lennard-Jones para las interacciones de Van der Waals.

Dentro de la familia de campos de fuerza AMBER, se decidió trabajar con GAFF<sup>15</sup> (Generalized Amber Force Field) que incluye parámetros para la mayoría de las moléculas orgánicas compuestas por C, N, O, H, S, P, F, Cl, Br e I. Sin embargo, ninguno de estos campos de fuerza incluye parámetros para Ru ni tienen en cuenta entornos octaédricos como es el caso de los complejos estudiados. Por este motivo, se volvió necesario agregar algunos tipos de átomos y parametrizarlos antes de poder realizar el modelado del sistema. Estos parámetros han sido extraídos de datos experimentales, bibliográficos y a partir de cálculos cuánticos como se detallará en las secciones siguientes. Una vez obtenidos y validados los parámetros con datos experimentales y datos cuánticos en sistemas modelo,

se realizaron cálculos de dinámica molecular (DM) de manera de estudiar la conformación de los polímeros.

## 6.1 Parametrización del campo de fuerza

A la hora de proponer un campo de fuerza, es importante que tanto el campo como sus parámetros sean transferibles y no que describan únicamente un grupo de átomos en particular. De lo contrario, sería necesario construir un campo de fuerza para cada molécula diferente. Por este motivo, se procuró obtener parámetros que puedan ser utilizados para una amplia variedad de carboxilatos de rutenio que presentan un núcleo con estructura de tipo *paddle-wheel*. Para la parametrización se utilizaron los dímeros puenteados por Cl y pirazina que se muestran en la Figura 6.1. Hasta el momento se encuentra adaptado para prácticamente cualquier ligando ecuatorial de tipo carboxilato, ya sea alifático o aromático y para ligandos axiales como el cloruro o ligandos aromáticos que coordinen vía nitrógeno.



**Figura 6.1** a- Dímero  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{Cl}]_2\text{Cl}$ . b- Dímero  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4\text{pz}]_2\text{pz}$ .

### 6.1.1 Tipos de átomos

Para poder utilizar un campo de fuerza exitosamente es muy importante la selección del tipo de átomo. Esto representa más que el número atómico del átomo ya que suele contener información acerca de la hibridización y el entorno local del mismo. Cada parámetro del campo está expresado en términos de estos tipos de átomos.

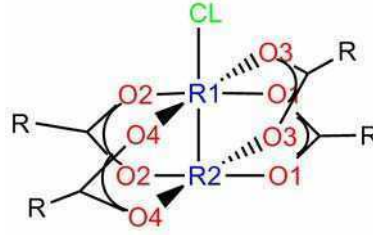
Para poder modelar los polímeros basados en carboxilatos de rutenio, fue necesario agregar siete tipos de átomos a los incluidos en GAFF, Tabla 6.1 y Esquema 6.1. De manera de

poder definir ángulos y dihedros sin ambigüedades fue necesario asignar un tipo distinto a cada átomo de rutenio. A su vez, dado el entorno octaédrico alrededor del Ru, fue necesario asignar un tipo para cada par de átomos de O en un puente COO<sup>-</sup>. Como se puede observar en el Esquema 6.1, el ángulo O-Ru-O es de 90° en algunos casos y de 180° en otros. Este tipo de topologías no están incluidas en el campo de fuerza y de no asignar distintos tipos de átomos no se podrían definir correctamente los parámetros. Si bien el cloro está incluido en GAFF, fue necesario asignarle un nuevo tipo de átomo para cuando está actuando como puente entre los átomos de Ru.

**Tabla 6.1** Tipos de átomos utilizados. Se muestran los ya incluidos en GAFF seguidos por los incluidos en esta parametrización.

Tipo de átomo	GAFF	Descripción
c	sí	C sp <sup>2</sup> en C=O
c3	sí	C sp <sup>3</sup>
ca	sí	C sp <sup>2</sup> aromático
hc	sí	H en C alifático
ha	sí	H en C aromático
h1	sí	H en C alifático con 1 EW
h4	sí	H en C aromático con 1 EW
nb	sí	N sp <sup>2</sup> en anillos conjugados
os	sí	O sp <sup>3</sup> en éteres y ésteres
R1	no	Ru entorno O <sub>h</sub> , enlace Ru-Ru
R2	no	Ru entorno O <sub>h</sub> , enlace Ru-Ru
O1	no	O en COO <sup>-</sup> puenteando Ru-Ru
O2	no	O en COO <sup>-</sup> puenteando Ru-Ru
O3	no	O en COO <sup>-</sup> puenteando Ru-Ru
O4	no	O en COO <sup>-</sup> puenteando Ru-Ru
CL	no	Cl puente entre dos Ru

EW= C unido a un grupo atractor de electrones (electron-withdraw) como ser N, O, F, Cl, Br, I.



**Esquema 6.1** Nuevos tipos de átomos incluidos en el campo de fuerza.

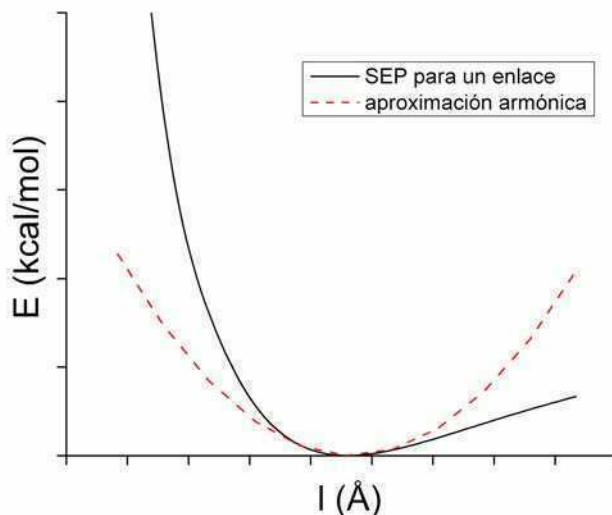
Al introducir nuevos tipos de átomos, no sólo es necesario definir los parámetros Lennard-Jones ( $\sigma_{ij}$ ,  $\epsilon_{ij}$ ) para los mismos, sino que se deben definir las distancias de enlace ( $l_0$ ), ángulos ( $\theta_0$ ) y dihedros ( $\gamma$ ,  $n$ ) en los que están involucrados y las constantes de fuerza correspondientes ( $k$ ,  $k'$ ,  $\nu_n$ ). Por ello, se mostrará a continuación como se obtuvieron los parámetros en cada caso.

### 6.1.2 Estiramientos de enlace

La curva de energía potencial para un enlace presenta la forma ilustrada en la Figura 6.2. La energía del enlace es mínima a una distancia  $l_0$  llamada distancia de referencia que no necesariamente es igual a la distancia de equilibrio. La primera es la distancia obtenida cuando todos los otros términos del campo son nulos y la segunda es la distancia que presenta el enlace en el mínimo de energía cuando todos los términos del campo de fuerza contribuyen. Para pequeñas desviaciones alrededor de  $l_0$ , la energía se puede escribir como una expansión de Taylor en  $l-l_0$  según la ecuación 6.2.

$$E(l) = E(l_0) + \left. \frac{dE}{dl} \right|_{l=l_0} (l-l_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2E}{dl^2} \right|_{l=l_0} (l-l_0)^2 + \frac{1}{6} \left. \frac{d^3E}{dl^3} \right|_{l=l_0} (l-l_0)^3 + \dots \quad (6.2)$$





**Figura 6.2** Superficie de energía potencial (SEP) para un estiramiento de enlace y aproximación armónica al potencial.

La aproximación más simple consiste en truncar el polinomio en el término cuadrático y esto se denomina aproximación armónica, Ecuación 6.3. Esta aproximación es la utilizada en AMBER y resulta en la conocida Ley de Hooke, donde  $k$  es la constante de fuerza armónica.

$$E_{\text{enlace}}(l) = \frac{1}{2}k(l - l_0)^2 \quad (6.3)$$

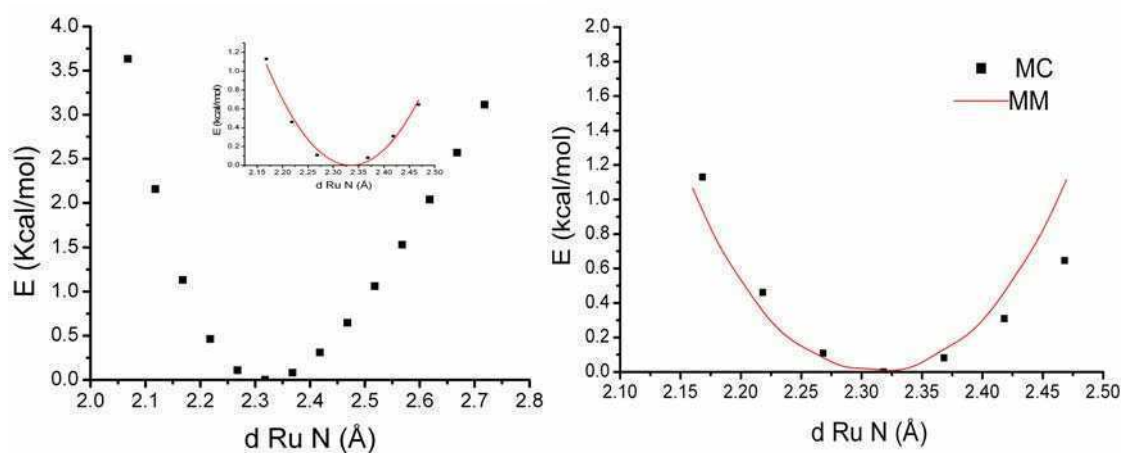
Esta aproximación suele ser muy buena ya que la fuerza entre átomos enlazados es muy alta por lo que la distancia no suele alejarse mucho del valor de referencia.

Para los carboxilatos de rutenio, es necesario definir las distancias que involucran los nuevos tipos definidos anteriormente. De manera de obtener parámetros de partida a partir de los cuales trabajar en el refinamiento del campo de fuerza se utilizó, en colaboración con Martin Peters (QTP-University of Florida), un software diseñado para metaloproteínas (MTK++)<sup>16</sup> con el cual, a partir de los datos obtenidos por cálculos de MC para un dímero puenteado por Cl (geometría optimizada, modos normales), se asignaron valores a las constantes de fuerza de distancias y ángulos utilizando la matriz hessiana. En esta primera aproximación, los parámetros de torsión se llevaron a cero<sup>17</sup>. Con esta metodología se asignaron los parámetros para los estiramientos de enlace Ru-Ru, Ru-O y Ru-Cl, Tabla 6.2. En el caso del estiramiento O-C, se utilizaron los parámetros incluidos en GAFF. En el caso del enlace Ru-N, se calculó con MC la superficie de energía potencial (SEP) a lo largo

del enlace, para el dímero puenteado por pirazina. La curva obtenida se ajustó alrededor del mínimo de energía potencial con un modelo armónico (Figura 6.3a). La constante de fuerza obtenida se introdujo en el campo de fuerza y se refinaron los parámetros de forma de que la SEP calculada mediante *Umbrella Sampling* (ver capítulo 2) ajuste a la obtenida por MC (Figura 6.3b).

**Tabla 6.2** Parámetros finales utilizados para los estiramientos de enlace.

Distancia	$l_0$ (Å)	$k$ (kcal mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )
Ru-Ru	2,414	118,21
Ru-O	2,068	112,58
O-C	1,214	648,00
Ru-Cl	2,683	37,69
Ru-N	2,360	38,80



**Figura 6.3** a- SEP a lo largo del enlace Ru-N, inset: Ajuste alrededor del mínimo de energía potencial con un modelo armónico. b- SEP a lo largo del enlace Ru-N calculada por MC y MM.

Si bien estas distancias y fuerzas de enlace son ligeramente distintas si consideramos Ru<sub>2</sub> (II,III) o Ru<sub>2</sub> (II,II), se decidió trabajar con los mismo parámetros ya que estas diferencias no deberían incidir en la variabilidad conformacional del polímero.

Para testear estos parámetros se realizaron cálculos de modos normales de vibración con el campo de fuerza y se compararon con los obtenidos tanto experimentalmente como por MC, Tabla 6.3. Se observa que las vibraciones de enlace obtenidas son compatibles con las obtenidas por MC y con las experimentales con una moderada discrepancia en el caso de la vibración Ru-Ru. Como se mencionó anteriormente, las distancias de enlace presentan solo pequeñas desviaciones respecto al valor de equilibrio. Por este motivo, las variaciones conformacionales no suelen involucrar cambios importantes de este tipo ya que se requeriría mucha energía para realizarlos. Es por este hecho que se decidió trabajar con los valores obtenidos sin mayores refinamientos.

**Tabla 6.3** Comparación entre las frecuencias de enlace obtenidas por MM, las experimentales y las obtenidas por MC.

Enlace	$\nu_{\text{MM}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{exp}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{MC}} (\text{cm}^{-1})$
Ru-Ru	270	350	330-370
Ru-O	416	400-450	410
Ru-Cl	220	180	220
Ru-N	190	ND	165

ND= no determinada

### 6.1.3 Flexiones

Para las flexiones de los ángulos de enlace también es habitual el uso de un potencial armónico, Ecuación 6.4. Nuevamente la contribución de cada ángulo está representada por una constante de fuerza  $k'$  y un valor de referencia  $\theta_0$ . Es necesaria mucha menos energía para alejar un ángulo del equilibrio que para estirar un enlace, por lo que las constantes de fuerza son menores que en el caso anterior.

$$E_{\text{ángulos}}(\theta) = \frac{1}{2} k' (\theta - \theta_0)^2 \quad (6.4)$$

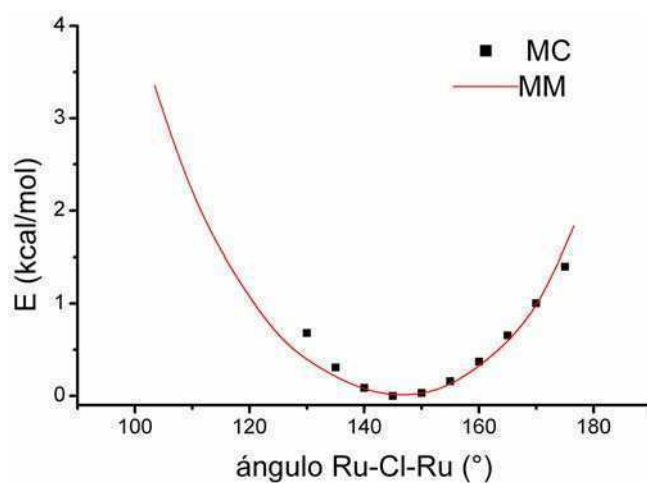
Como en el caso de las distancias de enlace, es necesario definir los parámetros de los ángulos que involucran los nuevos tipos de átomos, Tabla 6.4. Para ello, nuevamente se utilizó el software MTK++<sup>16</sup> de manera de obtener valores de partida para las constantes de fuerza de los ángulos de interés. Con esta metodología se obtuvieron los parámetros para los ángulos Ru-Ru-O, O-Ru-O, Ru-O-C, Cl-Ru-O y Cl-Ru-Ru. Los tres primeros son

los ángulos que definen el *paddle-wheel* por lo que no suelen verse afectados en las distintas conformaciones que adopta el polímero. Los dos últimos presentan poca variabilidad a lo largo de la diversidad de conformaciones experimentales encontradas<sup>18</sup>. Por ello, se decidió mantener estos valores iniciales y concentrar el esfuerzo en refinar los ángulos Ru-Cl-Ru, N-Ru-O, C-N-Ru que sí podrían estar involucrados en un cambio conformacional. Finalmente, los parámetros para los ángulos O-C-C y O-C-O son los aportados por GAFF.

**Tabla 6.4** Parámetros finales utilizados para las flexiones de ángulos de enlace.

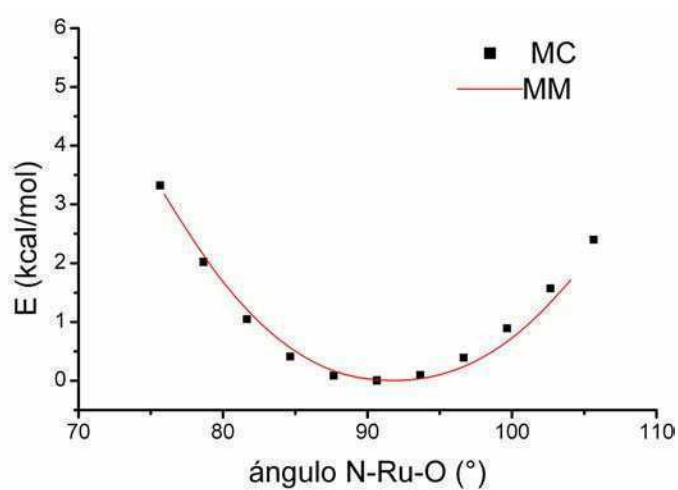
Ángulo	$\theta_0$ (°)	$k'$ (kcal mol <sup>-1</sup> rad <sup>-2</sup> )
Ru-Ru-O	90,0	6,27
O1-Ru-O3	90,0	1,68
O1-Ru-O1	180,0	1,62
Ru-O-C	120,0	18,07
Cl-Ru-O	88,95 – 93,58	5,08 – 5,41
Cl-Ru-Ru	177,13	30,00
O-C-O	120,0	79,10
O-C-C	120,0	70,00
N-Ru-Ru	172,5	30,00
Ru-Cl-Ru	170,0	6,57
N-Ru-O	90,0	20,0
C-N-Ru	120,0	15,0
N-N-Ru	120,0	15,0

De manera de obtener mejores parámetros para el ángulo Ru-Cl-Ru, primordial a la hora de analizar la conformación, se utilizó la SEP calculada en la sección 3.6 y se ajustaron los parámetros del campo de fuerza de manera de reproducirla, Figura 6.4. La SEP obtenida con el campo de fuerza se obtuvo mediante *Umbrella Sampling*.

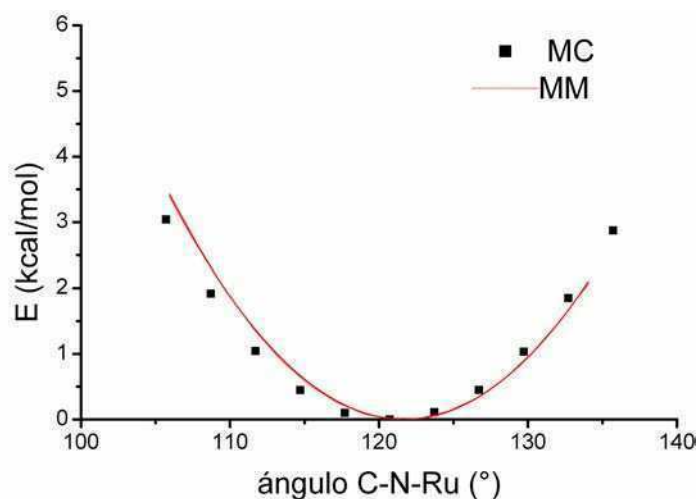


**Figura 6.4** SEP a lo largo del ángulo Ru-Cl-Ru calculada por MC y MM.

Del mismo modo obtuvimos los parámetros para los ángulos N-Ru-O y C-N-Ru, Figuras 6.5 y 6.6 respectivamente. El ángulo N-N-Ru, necesario al trabajar con ligandos de tipo tetrazina, se consideró equivalente al ángulo C-N-Ru.



**Figura 6.5** SEP a lo largo del ángulo N-Ru-O calculada por MC y MM.



**Figura 6.6** SEP a lo largo del ángulo C-N-Ru calculada por MC y MM.

Como en el caso de las distancias y fuerzas de enlace, se decidió trabajar con los mismos parámetros para Ru<sub>2</sub> (II,III) y Ru<sub>2</sub> (II,II) ya que tampoco aquí las diferencias deberían afectar la variabilidad conformacional del polímero.

#### 6.1.4 Torsiones

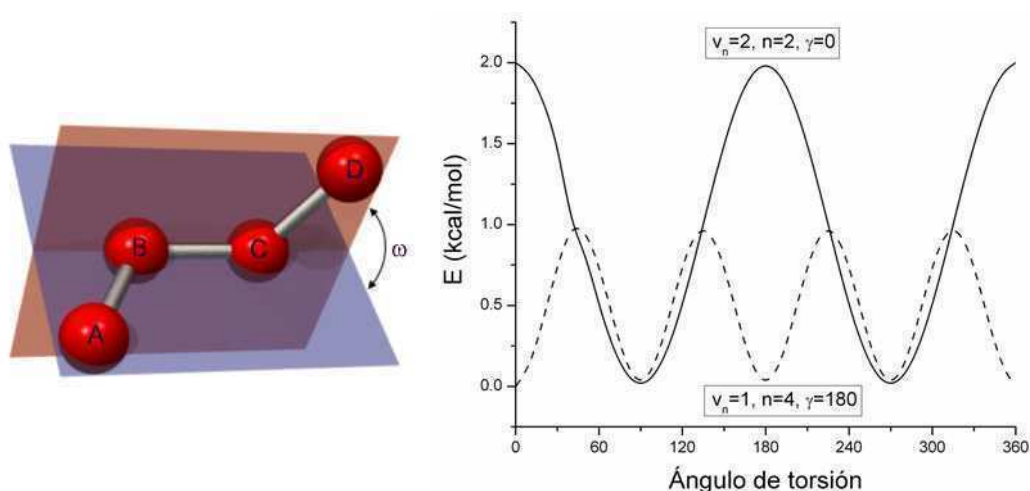
Las torsiones son consideradas los *grados de libertad blandos* ya que las barreras de rotación suelen ser bajas y los cambios en los ángulos dihedros pueden ser grandes. En general, las variaciones conformacionales y energéticas se deben a un equilibrio complejo entre las torsiones y las contribuciones de no enlace por lo que muchos campos de fuerza se apoyan en las interacciones de no enlace para lograr el perfil de energía correcto.

El potencial de torsión es periódico a lo largo de una rotación de 360°. Dadas las grandes desviaciones del equilibrio, no se puede aproximar por una serie de Taylor. La función más habitual para modelar un potencial de torsión viene dada por una serie de Fourier, Ecuación 6.5.

$$E(\omega) = \sum_{\text{torsiones}} \frac{1}{2} v_n (1 + \cos(n\omega - \gamma)) \quad (6.5)$$

Donde  $v_n$  es la constante de fuerza de la torsión,  $\omega$  es el ángulo de torsión y  $n$  es la multiplicidad (su valor da el número de mínimos que presenta la función a lo largo de una

rotación de  $360^\circ$ ). Finalmente,  $\gamma$  es el factor o ángulo de fase y determina los valores de ángulos de torsión para los que la energía pasa por su valor mínimo, Figura 6.7.



**Figura 6.7** Potencial de torsión para distintos valores de  $v_n$ ,  $n$  y  $\gamma$ .

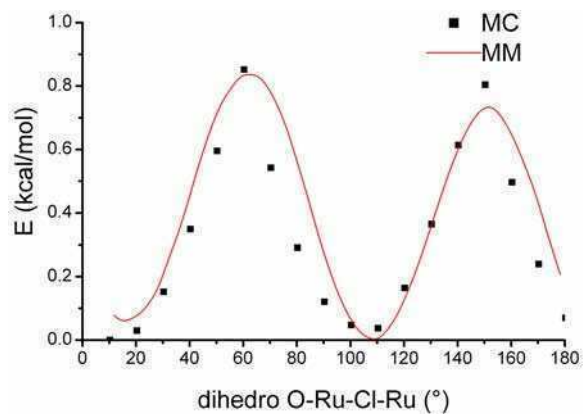
Figura adaptada de la referencia 19.

Como se mencionó anteriormente, en una primera aproximación, todos los dihedros se habían tomado con  $v_n=0$ . De manera de mejorar la performance del campo de fuerza es necesario asignar parámetros a algunos ángulos dihedros importantes, Tabla 6.5. Dado que la estructura de *paddle-wheel* no se ve involucrada en los cambios conformacionales, se optó por no refinar exhaustivamente las torsiones involucradas (O-Ru-Ru-O, O-Ru-O-C y Ru-Ru-O-C) y se les asignó la mínima barrera que asegurara la prevalencia de esta estructura, 10 kcal/mol. Para las torsiones O-C-C-H y O-C-C-C se utilizaron los parámetros incluidos en GAFF. En el caso de las torsiones que incluyen al átomo de Cl, colineal con el enlace Ru-Ru, la única torsión de relevancia es O-Ru-Cl-Ru. En el caso de los polímeros puenteados por pirazina, nuevamente al ser el ángulo N-Ru-Ru prácticamente de  $180^\circ$  la única torsión considerada fue la C-N-Ru-O.

**Tabla 6.5** Parámetros finales utilizados para las torsiones.

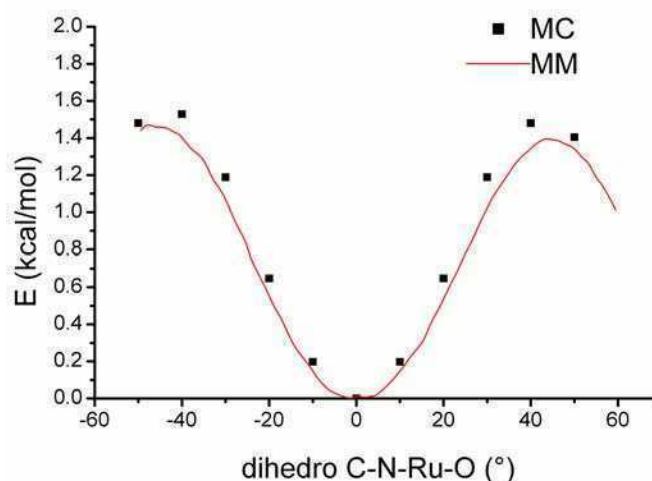
Dihedro	$v_n$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\gamma$ (°)	$n$
O1-Ru-Ru-O1 O2-Ru-Ru-O2 O3-Ru-Ru-O3 O4-Ru-Ru-O4	10,0	180,0	2
O1-Ru-Ru-O2 O3-Ru-Ru-O4	10,0	180,0	2
O1-Ru-Ru-O3 O1-Ru-Ru-O4 O2-Ru-Ru-O3 O2-Ru-Ru-O4	10,0	0,0	2
O3-Ru-O1-c O4-Ru-O1-c O3-Ru-O2-c O4-Ru-O2-c	10,0	0,0	2
Ru-Ru-O-c	10,0	180,0	2
O-Ru-Cl-Ru	0,10	240,0	4
C-N-Ru-O	0,15	180,0	4

Para obtener los parámetros de los dihedros O-Ru-Cl-Ru y C-N-Ru-O, se calculó con MC la SEP a lo largo de la torsión, Figuras 6.8 y 6.9. Luego, se calculó la SEP con MM y se ajustó el potencial de torsión de manera de reproducir la SEP obtenida por MC.



**Figura 6.8** SEP a lo largo de la torsión O-Ru-Cl-Ru calculada por MC y MM.

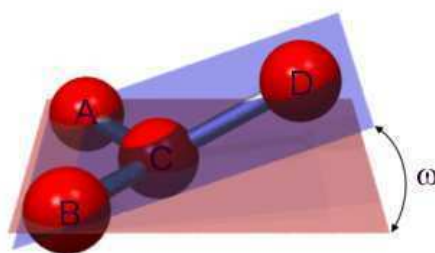




**Figura 6.9** SEP a lo largo de la torsión C-N-Ru-O calculada por MC y MM.

### 6.1.5 Torsiones impropias

Las flexiones fuera del plano están estrechamente relacionadas con las torsiones consideradas en el párrafo anterior, Figura 6.10. La energía de mover el átomo D fuera del plano puede ser tenida en cuenta de varias maneras. Una de ellas es tratar a los cuatro átomos como si fueran parte de un ángulo de torsión impropio, definiendo  $\omega$  como el ángulo entre los planos ABC y ABD. De esta manera es posible utilizar nuevamente un potencial de torsión, Ecuación 6.5, reteniendo en general sólo el término  $n=2$ . Este hecho permite incluir estas interacciones junto a las torsiones y por este motivo es la forma más habitual de incluir las flexiones fuera del plano en el campo de fuerza.



**Figura 6.10** Flexión fuera del plano. Figura adaptada de la referencia 19.

Muchas veces es necesario incluir estos términos cuando se quiere asegurar la conformación plana de alguna parte de la estructura, como ser anillos aromáticos. En el

caso de los carboxilatos bimetálicos, fue necesario incluir algunas flexiones fuera del plano para asegurar, por ejemplo, la coplanaridad de los átomos O-O-C-C (A-B-C-D) en el caso del carboxilato. A su vez, fue necesario incluir las torsiones impropias para C-C-N-Ru y C-N-N-Ru de manera de conservar la estructura de los anillos aromáticos de los ligandos axiales nitrogenados.

**Tabla 6.6** Parámetros finales utilizados para las flexiones fuera del plano.

Impropio	$v_n(\text{kcal mol}^{-1})$	$\gamma (^{\circ})$	$n$
O-O-C-C	10,5	180,0	2
C-C-N-Ru	10,5	180,0	2
C-N-N-Ru	10,5	180,0	2

### 6.1.5 Interacciones electrostáticas

Las interacciones electrostáticas surgen a partir de una distribución no homogénea de la carga en una molécula. Esta distribución de cargas puede ser representada de diversas maneras, siendo una de las más habituales la asignación de una carga puntual a cada átomo. La interacción entre estas cargas puntuales se modela como una sumatoria de interacciones entre pares mediante la Ley de Coulomb, Ecuación 6.6, donde  $\epsilon_0$  es la permitividad en el vacío,  $q_i$  y  $q_j$  son las cargas atómicas y  $r_{ij}$  es la distancia entre el par de cargas.

$$E_{elec} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (6.6)$$

Existen numerosas maneras de obtener estas cargas puntuales y existe un debate abierto sobre cuál de ellas es la más apropiada<sup>1</sup>. Es importante representar adecuadamente las interacciones entre moléculas, una falla del análisis poblacional de Mulliken<sup>1</sup>, por ello una alternativa común es asignar cargas puntuales que sean consistentes con el potencial electrostático (ESP). El ESP es una magnitud observable que puede ser determinada mediante la función de onda, por lo tanto el objetivo es proponer un arreglo de cargas que reproduzca el ESP dado por la MC. Los puntos donde el potencial es ajustado pueden elegirse de diversas maneras y esto da lugar a numerosos métodos como CHELP<sup>20</sup>, CHELPG<sup>21</sup>, ESP<sup>22</sup> y RESP<sup>23</sup>.

En el caso de los carboxilatos de rutenio, las cargas puntuales sobre los nuevos tipos de átomos para un dímero puenteado por Cl, se obtuvieron a partir del software MTK++<sup>16</sup> que utiliza el método RESP, Tabla 6.7. Dado que las interacciones electrostáticas en un sistema inorgánico con altas cargas puntuales son muy importantes, se decidió calcular nuevamente las cargas con el método CHELPG. En ambos métodos fue necesario definir el radio de Van der Waals para cada átomo. Esto se discutirá en los párrafos siguientes. Al comparar los resultados, se observó que si bien existen diferencias de un 10% aproximadamente en el caso de C y O, las diferencias son mucho menores en el caso de Ru (valencia mixta) y Cl. Se optó por utilizar las cargas obtenidas por RESP que es el método habitualmente utilizado en AMBER. En el caso del dímero de Ru<sub>2</sub> (II,II) puenteado por pirazina, sólo se calcularon las cargas puntuales por el método CHELPG, por lo que se utilizó este valor para la carga puntual sobre el Ru. Para O y C se optó por mantener las cargas utilizadas para los carboxilatos de valencia mixta ya que no presentaron diferencias significativas. El valor utilizado para el N enlazado a Ru se presenta en la tabla 6.7.

**Tabla 6.7** Cargas puntuales calculadas por el método RESP y CHELPG.

Átomo	q <sub>RESP</sub>	q <sub>CHELPG</sub>
Ru (Ru <sub>2</sub> (II,III))	1,2892	1,3002
Ru (Ru <sub>2</sub> (II,II))	ND	0,8918
O	-0,6745	-0,7381
C (en el COO <sup>-</sup> )	0,8399	0,9745
Cl	-0,5426	-0,5645
N	ND	-0,0460

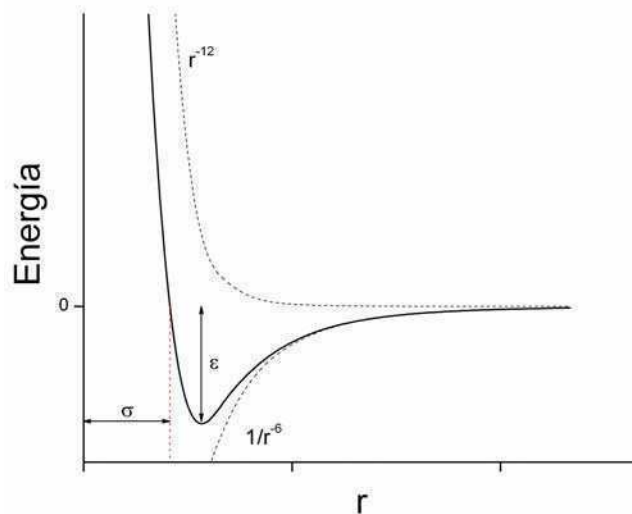
ND= no determinado

La interacción electrostática es despreciada para átomos que comparten un enlace o un ángulo de enlace. Para átomos que comparten un dihedro (1-4) esta interacción suele ser escalada en AMBER por un factor 0,833. Dado que este sistema presenta cargas puntuales más altas que los sistemas biológicos, se obtuvieron resultados con mayor compatibilidad con los datos experimentales, en la etapa de validación, utilizando un factor 0,667.

### 6.1.4 Interacciones de Van der Waals

Además del término electrostático, las interacciones de no-enlace incluyen un término de Van der Waals que tiene en cuenta las contribuciones dispersivas y repulsivas entre átomos o moléculas. Las fuerzas dispersivas son importantes a largas distancias y son el resultado de la formación de dipolos instantáneos durante las fluctuaciones de las nubes de electrones. Un dipolo instantáneo en una molécula puede inducir un dipolo en los átomos vecinos dando lugar a una fuerza inducida atractiva. Las fuerzas repulsivas actúan a cortas distancias y son la consecuencia del solapamiento entre las nubes electrónicas de dos átomos o moléculas (principio de exclusión de Pauli).

Para modelar estas interacciones adecuadamente, es útil considerar su comportamiento con la distancia. A cortas distancias, la repulsión atómica da lugar a valores grandes y positivos de la energía potencial que tienden a infinito al disminuir a cero la distancia. A largas distancias, la interacción dispersiva resulta en valores pequeños y negativos que tienden a cero cuando la distancia tiende a infinito, Figura 6.11.



**Figura 6.11** Potencial de Lennard-Jones.

Una de las formas funcionales más habituales compatibles con este comportamiento es el potencial de Lennard-Jones<sup>24</sup> (LJ), Ecuación 6.7, donde  $\sigma_{ij}$  es la profundidad del pozo y  $\epsilon_{ij}$  es el diámetro de colisión (separación a la cual la energía es igual a cero).  $\sigma_{ij}$  y  $\epsilon_{ij}$  se calculan a partir de  $\sigma_i$  y  $\epsilon_i$  utilizando reglas de mezclado, Ecuación 6.8.

$$E_{vdw} = 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (6.7)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j), \quad \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad (6.8)$$

Además de actuar entre átomos en distintas moléculas, las interacciones de no-enlace pueden actuar entre átomos en la misma molécula. Al igual que en el caso de las electrostáticas, las interacciones de Van der Waals son despreciadas para átomos que comparten un enlace o un ángulo de enlace. Para átomos que comparten un dihedro (1-4) está interacción suele ser escalada en AMBER por un factor 0,5.

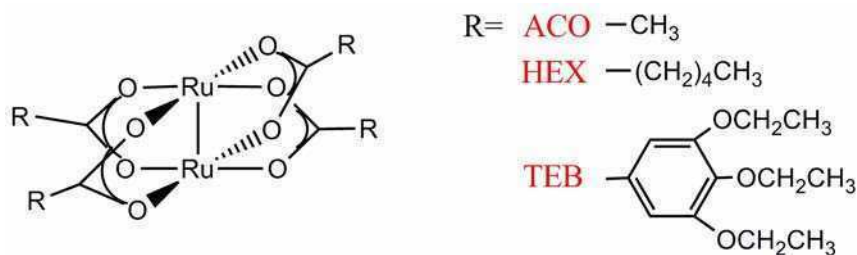
En el caso de los carboxilatos de rutenio, fue necesario definir los parámetros LJ para los nuevos tipos de átomos creados, Tabla 6.8. En el caso de O y Cl, se utilizaron los parámetros ya incluidos en AMBER. En el caso del Ru se extrajeron de bibliografía<sup>25</sup>, teniendo cuidado de que presenten las mismas reglas de mezclado (Lorentz-Berthelot)<sup>1</sup>, Ecuación 6.8, que incluye AMBER para evitar posibles incompatibilidades.

**Tabla 6.8** Parámetros LJ utilizados.

Átomo	$\sigma$ (Å)	$\varepsilon$ (kcal/mol)
Ru	2,34	0,438
O	0,21	1,6612
Cl	0,265	1,948

## 6.2 Validación del campo de fuerza

Con el objetivo de evaluar la parametrización propuesta para los carboxilatos de rutenio, se realizaron cálculos MM para los sistemas detallados en el Esquema 6.2. Los resultados obtenidos se compararon con datos experimentales.



Esquema 6.2

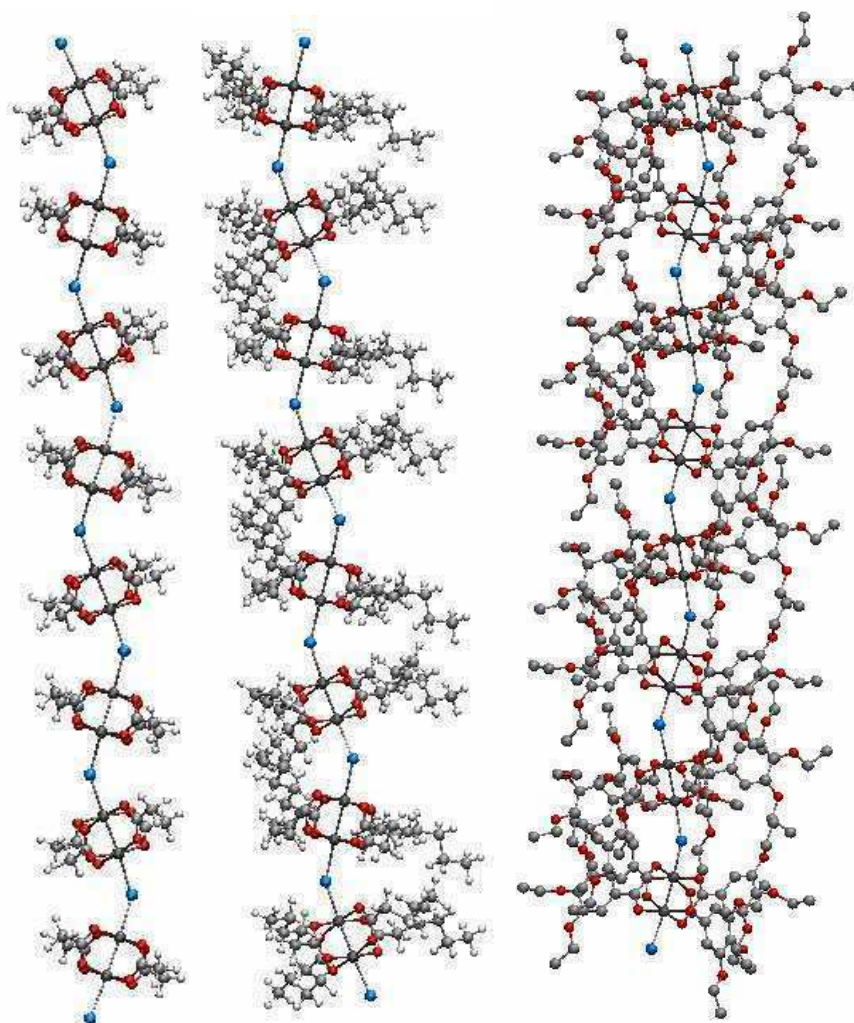
En primer lugar se simuló, para los tres casos, un único encadenamiento de 8 monómeros (octámero) y se analizó el valor tomado por el ángulo Ru-Cl-Ru ya que, como se mencionó anteriormente, es un parámetro de gran influencia sobre la conformación del polímero.

En segundo lugar se simuló un arreglo tetragonal de octámeros para el derivado aromático TEB y se compararon los resultados con la estructura cristalina resuelta experimentalmente.

### 6.2.1 Simulación de cadenas individuales

Como primer paso para la evaluación del campo de fuerza, se crearon cadenas individuales de oligómeros de ocho unidades y se analizó cómo depende el ángulo Ru-Cl-Ru del ligando ecuatorial utilizado.

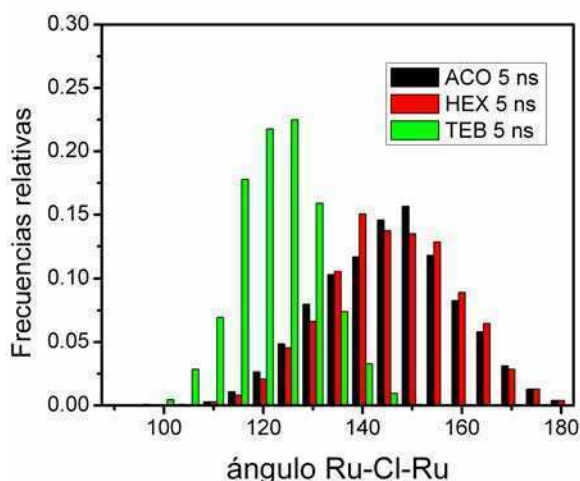
Se llevaron a cabo optimizaciones para los tres sistemas seleccionados (ACO, HEX y TEB) seguidos de una termalización de 20 ps a 300K. Luego se realizaron dinámicas moleculares de 5 ns a 300 K. En los tres casos, la estructura presentó una conformación en zig-zag consistente con lo observado experimentalmente y con los resultados de MC en los sistemas modelo estudiados en el Capítulo 3, Figura 6.12.



**Figura 6.12** Estructuras optimizadas para R= ACO, HEX y TEB.

Al analizar puntualmente el ángulo Ru-Cl-Ru, se esperaría que el mismo fuera mayor al tratar con derivados aromáticos debido al impedimento estérico que presentan los rígidos anillos bencénicos. Sin embargo, experimentalmente se observa el efecto contrario. En el caso del ACO se han observado estructuras cristalinas que presentan ángulos entre  $115^\circ$  y  $180^\circ$ . En el caso del pentanoato, otro derivado cristalizado, el ángulo informado es de  $142^\circ$ . En el caso de TEB, como se verá a continuación, este ángulo es de  $117^\circ$ .

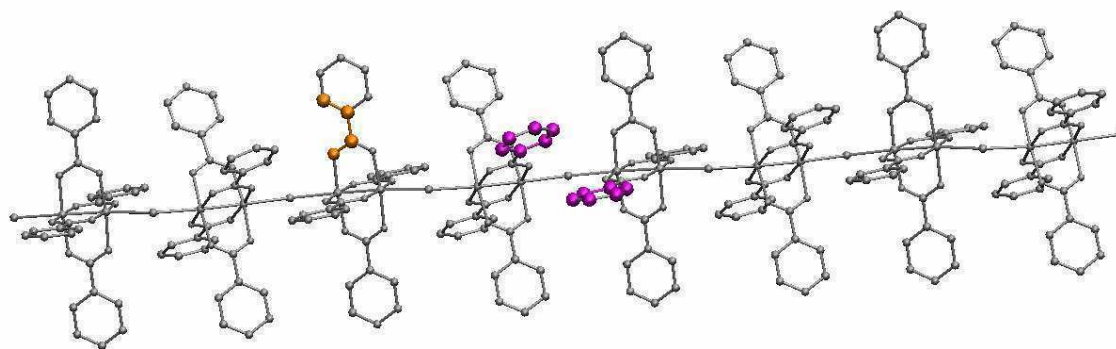
Con el objeto de ver si es posible reproducir este efecto con el campo de fuerza propuesto, se siguió el ángulo Ru-Cl-Ru central para cada encadenamiento a lo largo de la dinámica molecular. Los resultados obtenidos se presentan en forma de histograma de frecuencias relativas en la Figura 6.13.



**Figura 6.13** Histogramas de frecuencias relativas para el ángulo Ru-Cl-Ru central de octámeros de los sistemas ACO, HEX y TEB.

Se puede observar que la dispersión hallada en el valor del ángulo es mayor en el caso de ACO y HEX. En el caso de ACO, sistema utilizado para la parametrización, se obtiene un ángulo promedio de  $145^\circ$ , consistente con lo observado en la sección anterior y con los cálculos de MC para el dímero y el trímero. En el caso de HEX, el ángulo promedio observado es de  $143^\circ$  lo cual es compatible con lo observado experimentalmente para el pentanoato de rutenio<sup>26</sup>, el homólogo más cercano. Se observa una significativa disminución del valor promedio del ángulo ( $120^\circ$ ) para el sistema con TEB como ligando ecuatorial, consistente con lo observado experimentalmente<sup>27</sup>. Si se analiza la Figura 6.14 se puede observar que los anillos aromáticos cercanos se sitúan en planos prácticamente paralelos a 3,3-4,0 Å. Para ello uno de los dihedros O-C-C-C debe tomar un valor entre  $5^\circ$  y  $10^\circ$  lo cual está de acuerdo con lo observado experimentalmente donde este ángulo presenta valores de  $0^\circ$ ,  $3^\circ$  y  $13^\circ$ . Esta interacción de no-enlace entre los anillos aromáticos pareciera ser la responsable del bajo ángulo Ru-Cl-Ru observado.

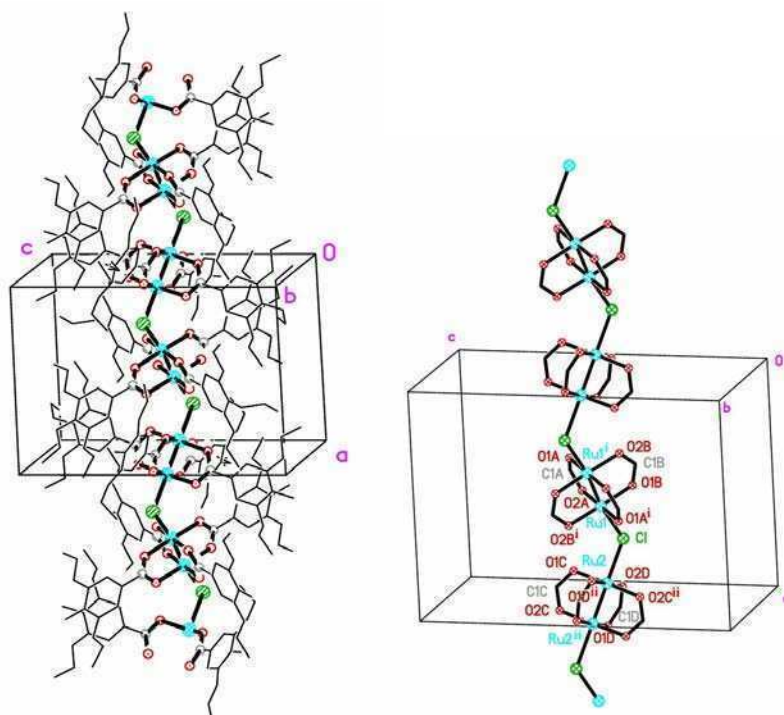




**Figura 6.14** Estructura optimizada por MM para TEB donde se eliminaron los sustituyentes sobre los anillos aromáticos para mayor claridad. En violeta se observan los anillos que se ubican en planos casi paralelos. En naranja se muestra el dihedro O-C-C-C.

### 6.2.2 Estructura cristalina del compuesto $\text{Ru}_2(3,4,5-(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2)_4\text{Cl}$

Este compuesto se sintetizó con la finalidad de determinar su estructura cristalina<sup>27</sup> ya que no existía ninguna estructura resuelta para este tipo de sistemas con carboxilatos aromáticos contra la cual comparar los resultados obtenidos por MM. La estructura cristalina se resolvió en colaboración con el Dr. Ricardo Baggio (Comisión de Energía Atómica – CNEA).  $\text{Ru}_2(3,4,5-(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2)_4\text{Cl}$  (TEB) cristaliza de metanol en el grupo espacial triclínico P-1 y presenta una estructura típica de tipo *lantern*. Cada átomo de Ru se encuentra en un entorno octaédrico ligeramente distorsionado, Figura 6.15, y presenta distancias Ru-Ru, Ru-O y Ru-Cl típicas (Tabla 6.9) para los tetracarboxilatos de rutenio<sup>18,28</sup>. La lista completa de parámetros geométricos así como las condiciones de adquisición de datos se presentan en el anexo B.



**Figura 6.15** Representación ORTEP de la cadena polimérica de  $\text{Ru}_2(3,4,5-(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2)_4\text{Cl}$ , mostrando el esquema de nombres y una vista de un segmento de una cadena polimérica en zig-zag del mismo compuesto.

**Tabla 6.9** Parámetros geométricos seleccionados, las distancias están medidas en Å y los ángulos en °.

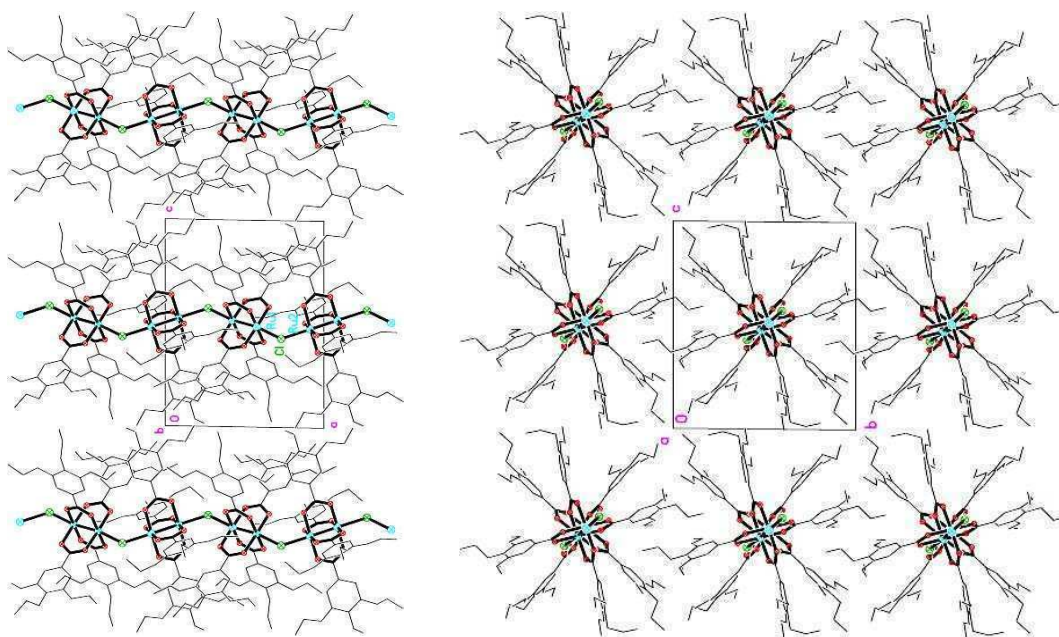
Ru1—O1A <sup>i</sup>	2,017 (4)	Ru2—O1C	2,018 (4)
Ru1—O1B	2,019 (4)	Ru2—O2D	2,022 (3)
Ru1—O2B <sup>i</sup>	2,020 (4)	Ru2—O2C <sup>ii</sup>	2,025 (4)
Ru1—O2A	2,021 (4)	Ru2—O1D <sup>ii</sup>	2,028 (4)
Ru1—Ru1 <sup>i</sup>	2,2807 (9)	Ru2—Ru2 <sup>ii</sup>	2,2788 (9)
Ru1—Cl	2,5266 (16)	Ru2—Cl	2,5137 (17)
Ru1 <sup>i</sup> —Ru1—Cl	170,15 (5)	Ru2—Cl—Ru1	116,74 (7)
Ru2 <sup>ii</sup> —Ru2—Cl	171,79 (5)		

Códigos de simetría: (i)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; (ii)  $-x+2, -y+1, -z+1$ .

Los anillos aromáticos de los carboxilatos ecuatoriales están inclinados 0,2, 2,7 y 13,4° (unidades A, B y C) con respecto al plano del grupo carboxilato. Cada anión cloruro está coordinado al sitio axial de dos unidades bimetalicas diferentes, dando lugar a una estructura polimérica que se extiende a lo largo del eje *a*. Los ángulos hallados

experimentalmente de  $\text{Ru-Cl-Ru} = 117^\circ$  y  $\text{Ru-Ru-Cl} = 170$  y  $172^\circ$ , dan lugar a una distancia de repetición  $\text{Ru1-Ru2'}$  de  $6,44 - 6,48 \text{ \AA}$ .

Finalmente, la estructura muestra que las cadenas poliméricas son paralelas entre sí, Figura 6.16. El uso de estos carboxilatos voluminosos evita la formación de arreglos perpendiculares como los encontrados para  $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Cl}^{29}$  y  $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{Cl}^{26}$ .

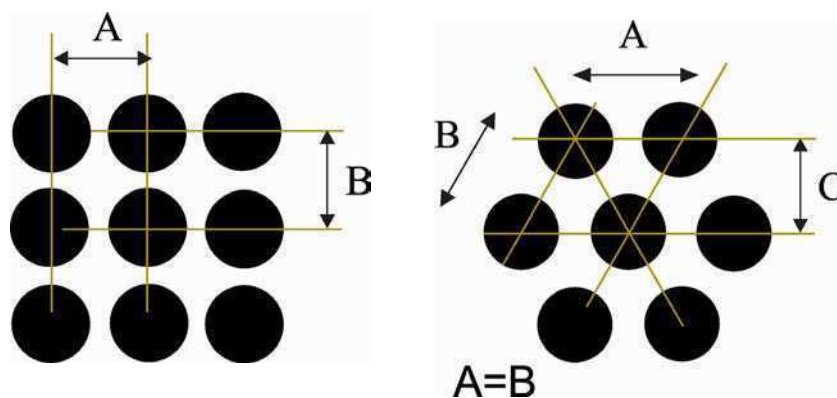


**Figura 6.16** Empaquetamiento a lo largo de los ejes b y c para  $\text{Ru}_2(3,4,5-(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2)_4\text{Cl}$ .

### 6.2.3. Arreglo tetragonal TEB

Dado que los resultados obtenidos para los encadenamientos simples fueron alentadores en el sentido de reproducir los resultados experimentales, se decidió encarar el estudio sobre un arreglo de octámeros para TEB.

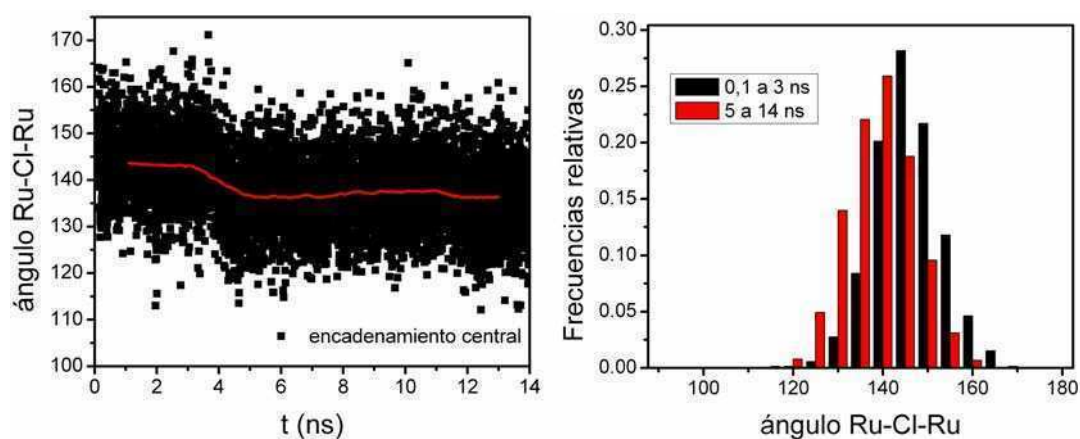
En principio se intentó partir tanto de un arreglo tetragonal ( $a=b \neq c$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ) como de uno hexagonal, Figura 6.17, ya que el primero es similar al observado en la estructura cristalina (triclínico con  $a \approx b \approx c$ ,  $\alpha \approx \beta \approx 90^\circ$ ,  $\gamma=100^\circ$ ) y el segundo es característico de las fases CL de homólogos de cadena larga. En el caso del arreglo tetragonal, se tomó  $A=B=13 \text{ \AA}$ , similar al promedio de la estructura experimental. Se decidió descartar el arreglo hexagonal ya que la poca flexibilidad de los ligandos ecuatoriales hizo necesario aumentar mucho la distancia  $A=B$  de manera de que los átomos no solaparan en la distancia más corta C.



**Figura 6.17** Arreglo tetragonal y arreglo hexagonal.

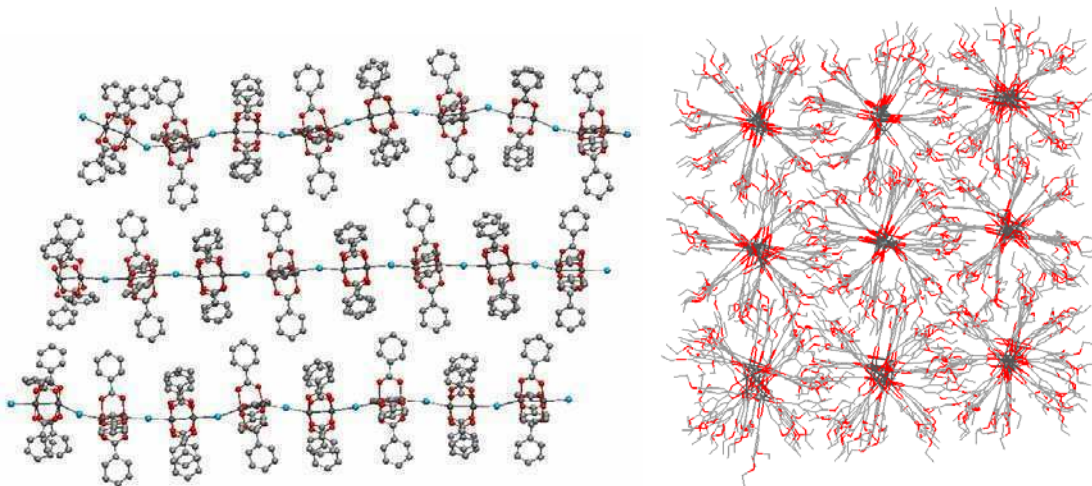
Luego de una optimización de la estructura del arreglo tetragonal, se realizó una termalización de 100 ps a 300 K y luego una dinámica molecular de 14 ns a 300K. Se analizaron los resultados obtenidos para el encadenamiento central ya que se encuentra en un entorno más parecido al sistema real.

El análisis del ángulo Ru-Cl-Ru a lo largo de la simulación, Figura 6.18, revela que el mismo oscila alrededor de valores mayores que los observados para un encadenamiento simple. A partir de los 4 ns, aproximadamente, el valor promedio del mismo disminuye en  $10^\circ$  para alcanzar un valor final promedio de  $136^\circ$ . Aparentemente, las interacciones adicionales que pueden presentarse en este arreglo respecto del encadenamiento simple (interacciones dipolares y de van der Waals entre grupos etoxi de encadenamientos vecinos, etc.), compensan parcialmente las interacciones entre anillos aromáticos halladas en el encadenamiento simple, y relajan el ángulo Ru-Cl-Ru.



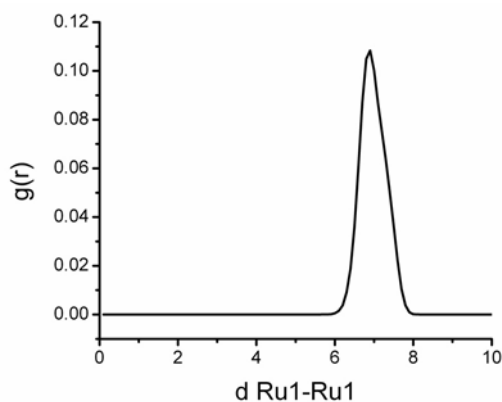
**Figura 6.18** Variación del ángulo Ru-Cl-Ru central a lo largo de la DM e histogramas de frecuencias relativas para el sistema TEB.

También puede observarse, al igual que en la estructura cristalográfica, que los planos de los carboxilatos se encuentran alternados, Figura 6.19. Nuevamente, los anillos bencénicos cercanos se colocan en planos paralelos a 3,4-4,9 Å.



**Figura 6.19** Vista superior y lateral del arreglo tetragonal para TEB donde se observan los planos alternados de los carboxilatos.

Por último se analizó la función de distribución radial,  $g(r)$ , para la distancia Ru1-Ru1 como medida de la distancia entre los monómeros  $b$ . En el caso de poseer una estructura cristalina es fácil determinar distancias interatómicas, pero en la fase cristal líquido, mucho mas desordenada, sólo se pueden determinar distancias de repetición como por ej. la distancia entre monómeros. La función obtenida es ancha ya que se tuvo en cuenta la totalidad del arreglo hexagonal a lo largo de la DM de 14 ns. Presenta un máximo en 6,9 Å que, si bien es un valor para  $b$  un poco mayor a lo observado experimentalmente, es consistente con el ángulo Ru-Cl-Ru calculado.

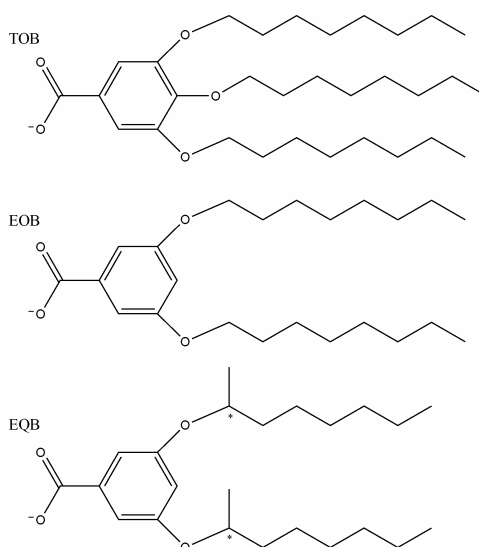


**Figura 6.20** Gráfico de  $g(r)$  para la distancia Ru1-Ru1.

### 6.3 Aplicación a sistemas en fase CL

El campo de fuerza desarrollado permite simular las estructuras moleculares de los octámeros estudiados con una satisfactoria correlación con los datos experimentales. Por ello, como paso siguiente, nos propusimos estudiar sistemas que presentan fase CL. La fase CL, de naturaleza más desordenada que la fase cristalina, hace difícil un estudio detallado de las estructuras. Por este motivo, se suelen plantear modelos estructurales a partir de la información obtenida a través de varias fuentes: DRX en fase CL, sondas locales, estudios volumétricos y comparaciones con estructuras cristalinas de análogos no mesogénicos. En el caso de estos compuestos, la presencia de centros metálicos y las características peculiares de su estructura electrónica han permitido utilizar una amplia variedad de sondas locales en fase CL: RR, IR, SQUID, EXAFS. Los modelos estructurales propuestos<sup>18,27,30</sup>, tienen así una sólida base experimental.

El objetivo de esta última sección es trabajar con sistemas ya estudiados experimentalmente<sup>27</sup>, Esquema 6.3, de manera de complementar esta información con los resultados aportados por los cálculos y de esta manera entender con mayor profundidad los factores que determinan la conformación del polímero en la mesofase.

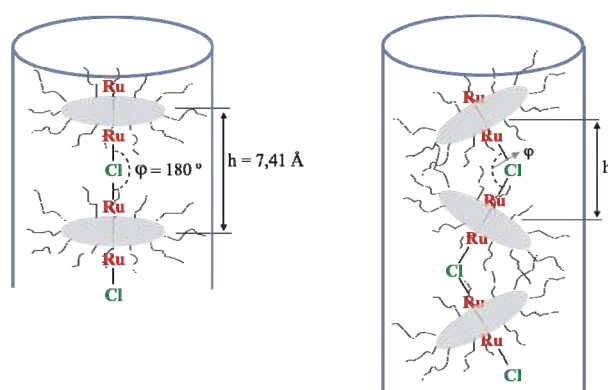


Esquema 6.3



### 6.3.1 Arreglo hexagonal TOB

El compuesto  $\text{Ru}_2(3,4,5-(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2)_4\text{Cl}$  (TOB) presenta una fase CL  $\text{Col}_h$  desde aproximadamente  $-90^\circ\text{C}$  hasta los  $294^\circ\text{C}$  con una superficie columnar de aproximadamente  $504 \text{ \AA}^2$ <sup>27</sup>. El modelo para la organización del polímero propone que cada columna está constituida por un único encadenamiento polimérico donde los *cores* están rodeados por cadenas alifáticas fundidas, Figura 6.21. La distancia de repetición  $b$  hallada de  $6,3 \text{ \AA}$  es menor a la esperada en el caso de que la cadena se encuentre en conformación extendida, por este motivo se sugirió la conformación en zig-zag (ángulo Ru-Cl-Ru estimado:  $112(5)^\circ$ ) coherente con las estructuras cristalinas halladas en análogos no mesogénicos. Este modelo también es consistente con los cálculos realizados sobre sistemas que no presentan fases CL en las secciones 3.3 y 6.2 de este trabajo de tesis.

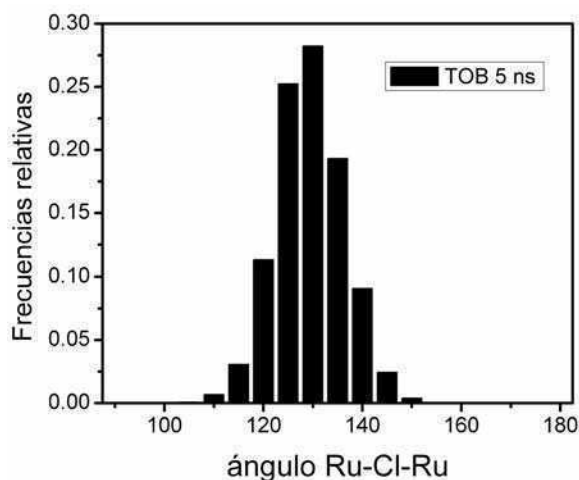


**Figura 6.21** Descripción esquemática del modelo sugerido para la estructura de la mesofase  $\text{Col}_h$  de los compuestos estudiados<sup>27</sup>.

Figura tomada de la referencia 18.

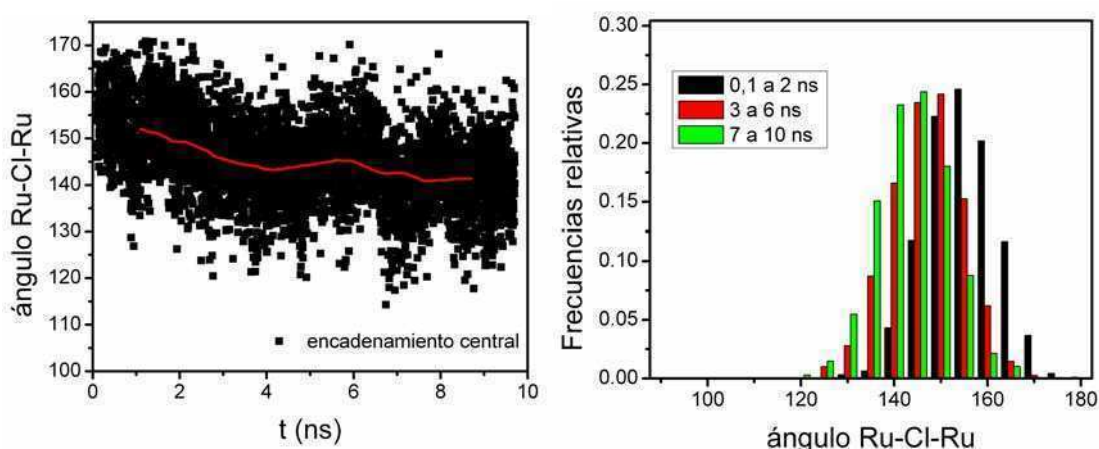
Para estudiar este sistema se creó, en primer lugar, una cadena individual de ocho unidades y se analizó, al igual que en la sección anterior, el valor que toma el ángulo Ru-Cl-Ru a lo largo de una dinámica molecular de 5 ns a 300K, Figura 6.22. En este caso, nuevamente se observó una conformación en zig-zag, con un ángulo promedio de  $127^\circ$ , levemente mayor el propuesto por el modelo para este sistema, y una dispersión levemente menor a la del sistema con TEB. Al igual que lo observado para este último, los anillos aromáticos cercanos se situaban en planos prácticamente paralelos a una distancia entre  $3,6$  y  $4,5 \text{ \AA}$  como en la Figura 6.14. Nuevamente, las interacciones adicionales entre cadenas alifáticas (en este caso pertenecientes al mismo encadenamiento polimérico) compensan aquellas entre anillos

aromáticos y relajan parcialmente el ángulo Ru-Cl-Ru. Esto es consistente con el ligero aumento de la distancia anillo-anillo respecto del encadenamiento único con TEB.



**Figura 6.22** Histograma de frecuencias relativas para el ángulo Ru-Cl-Ru central de un octámero del sistema con TOB.

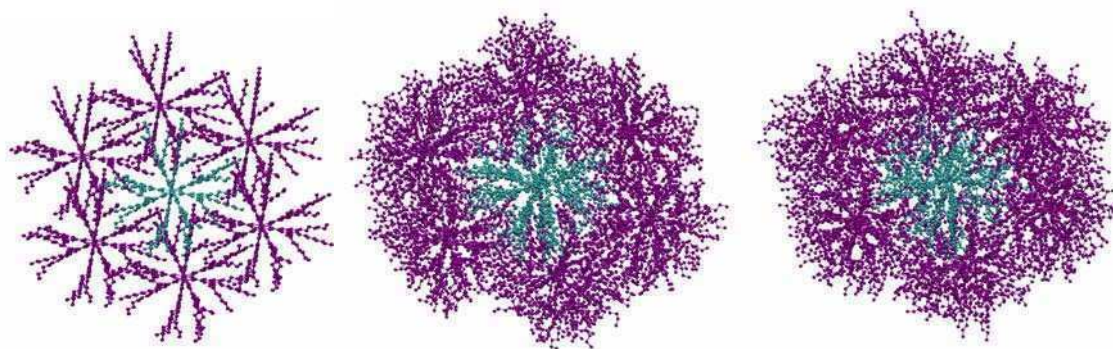
En segundo lugar, se creó un arreglo hexagonal (Figura 6.17)  $A=B=22 \text{ \AA}$  y se llevó a cabo una dinámica molecular de 10 ns a 300 K. Nuevamente se analizaron los resultados obtenidos para el encadenamiento central ya que se encuentra en un entorno más parecido al sistema real. Al analizar el ángulo Ru-Cl-Ru a lo largo de la simulación, Figura 6.23, se observa que a medida que transcurre el tiempo el valor promedio del mismo va disminuyendo hasta acercarse, a partir de los 7 ns ( $141^\circ$ ), al valor observado para un encadenamiento simple. Este sistema demora más tiempo en acercarse al valor de equilibrio por tratarse de moléculas más voluminosas.



**Figura 6.23** Variación del ángulo Ru-Cl-Ru central a lo largo de la DM e histogramas de frecuencias relativas para el sistema TOB.

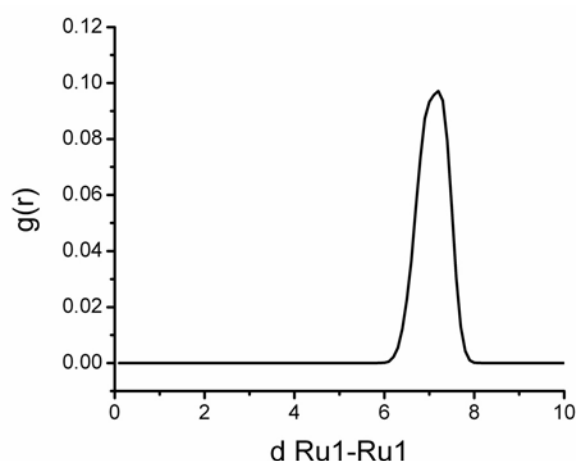


Al igual que en el sistema TEB, los planos de los carboxilatos no se encuentran eclipsados sino que están alternados, y los anillos bencénicos cercanos se colocan en planos paralelos a aproximadamente 3,8-4,9 Å. Es interesante observar la interpenetración y el desorden de las cadenas alifáticas, Figura 6.24, que corroboran la suposición realizada por el modelo de la fase CL que sugiere que las mismas se encuentran fundidas.



**Figura 6.24** Vista superior del arreglo hexagonal para TOB **a-** geometría inicial, **b-** estructura luego de la optimización, **c-** estructura a los 10 ns de DM. Turquesa: encadenamiento central, Violeta: encadenamientos laterales.

Por último se analizó la función de distribución radial,  $g(r)$ , para la distancia Ru1-Ru1 como medida de la distancia entre los monómeros  $h$ . Nuevamente la función obtenida es ancha por lo expresado para el sistema TEB y presenta un máximo en 7,0 Å que, si bien es un valor para  $h$  un poco mayor a lo observado experimentalmente, es consistente con el ángulo Ru-Cl-Ru observado.



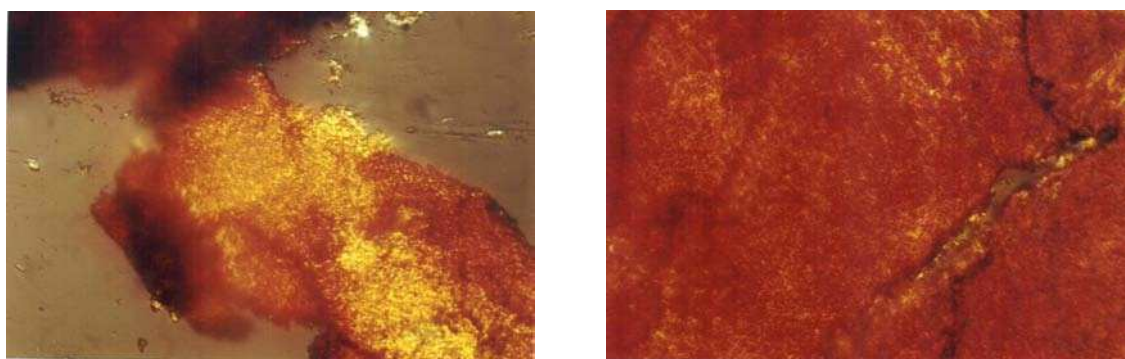
**Figura 6.25** Gráfico de  $g(r)$  para la distancia Ru1-Ru1.

### 6.3.2 Caracterización de $\text{Ru}_2(3,5-(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2)_4\text{Cl}$

El análisis de la influencia del tipo de sustitución y la longitud de la cadena alifática en el ligando ecuatorial sobre las propiedades CL, cuyos aspectos estructurales se acaban de modelar, se basó en una sólida correlación experimental establecida fuera del marco de esta tesis. Como extensión de esos análisis, se estudió la influencia de la inclusión de una ramificación y un estereocentro sobre las propiedades CL. Esto requirió en primer lugar, sintetizar un compuesto con esas características y estudiar sus propiedades CL, antes de encarar su modelado. Para ello, se sintetizó el compuesto  $\text{Ru}_2(3,5-(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2)_4\text{Cl}$  (EQB) cuyo análogo lineal  $\text{Ru}_2(3,5-(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2)_4\text{Cl}$  (EOB) exhibe una fase CL  $\text{Col}_h$  hasta los  $314^\circ\text{C}$ .

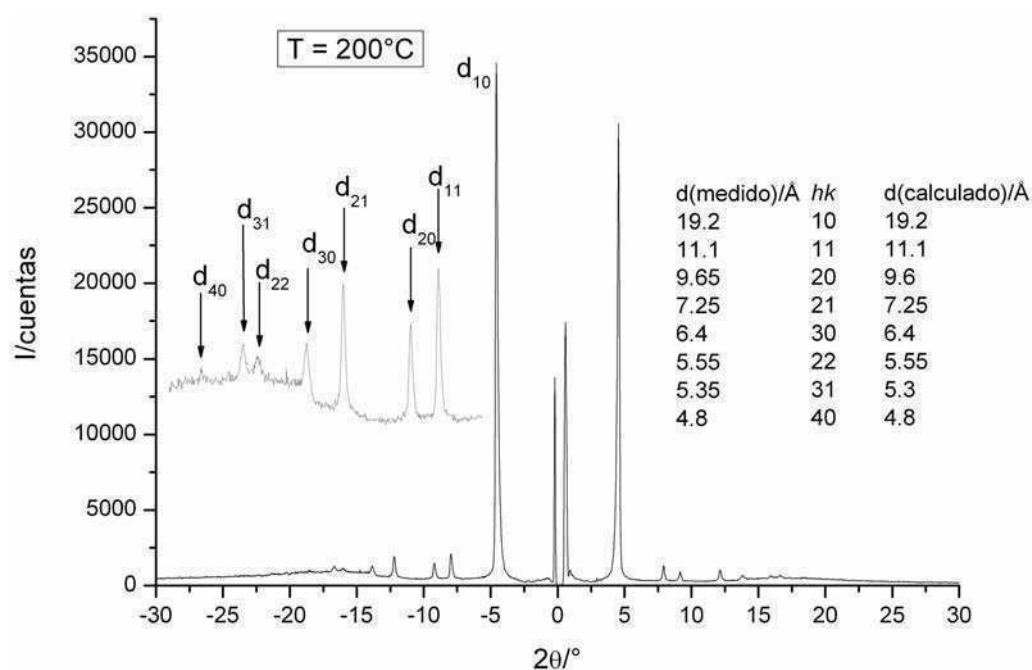
Esto requirió, en primer lugar, sintetizar el ligando enantioméricamente puro a partir de 3,5-di(hidroxibenzato de metilo y (S)-2-octanol en THF vía la reacción de Mitsunobu como se detalló en la sección experimental. Una vez obtenido el ligando, se preparó el complejo buscado a partir de  $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_4\text{Cl}$  en etanol por una reacción de intercambio de ligandos. La caracterización del sólido marrón rojizo obtenido (Análisis elemental: %C exp. (calc.) 63,0 (63,2) %H exp. (calc.) 8,6 (8,5);  $\nu_{\text{IR}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2957, 2930, 2856, 1599, 1400) confirmó la naturaleza y pureza del mismo.

El estudio por DSC no mostró la existencia de transiciones de fase entre temperatura ambiente y  $250^\circ\text{C}$ , lo cual indicaría que la fusión a la fase CL ocurre por debajo de temperatura ambiente. Para comprobarlo, se utilizó la técnica de MOLP donde se observó una textura birrefringente fluida, de alta viscosidad, característica de una fase CL en todo el rango de temperaturas.

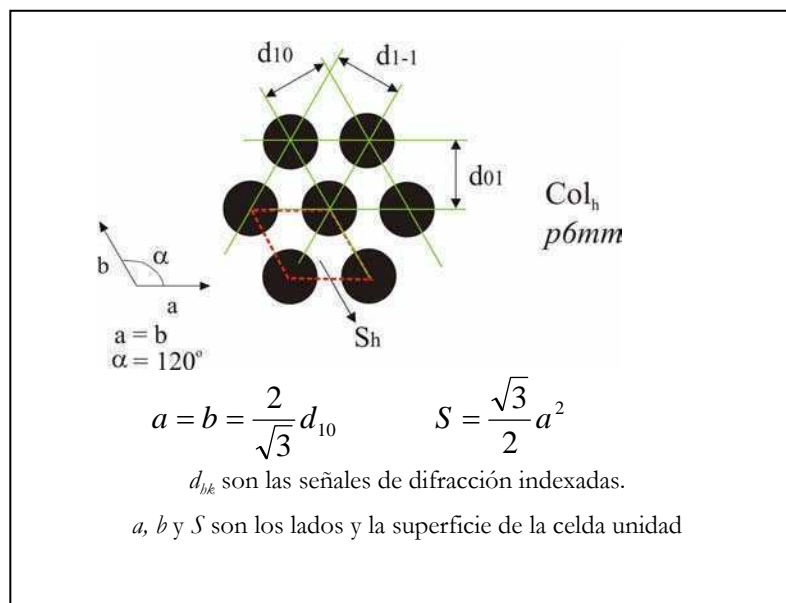


**Figura 6.26** Texturas observadas al MOLP para el compuesto  $\text{Ru}_2(3,5-(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2)_4\text{Cl}$  a  $47,5^\circ\text{C}$  y  $238,0^\circ\text{C}$ .

Como la textura observada no fue concluyente para determinar la estructura de la mesofase, se realizaron medidas de difracción de RX a 200°C en colaboración con el Dr. Bertrand Donnio (Institut de Physique et Chimie des Materiaux de Strasbourg – IPCMS). El difractograma, Figura 6.27, presentó señales en la región de bajos ángulos que corresponden a un espaciado en la red recíproca de  $1:\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{7}$ , etc.; las mismas pueden ser indexadas como 10, 11, 20, 21, lo que permite determinar la estructura de la mesofase como columnar hexagonal ( $\text{Col}_h$ ,  $p6mm$ ). Los parámetros estructurales determinados son  $a=22,2 \text{ \AA}$   $S=426 \text{ \AA}^2$ , Figura 6.28. Es destacable la cantidad de reflexiones que se observan (8 órdenes) lo cual puede atribuirse tanto al alto factor de difusión de rutenio como a la presencia de una estructura 2-D hexagonal muy bien desarrollada. La agudeza de los picos corrobora esta última afirmación. El carácter CL de esta fase queda fuera de toda duda debido a la presencia del halo ancho centrado aproximadamente a  $17-18^\circ$ .



**Figura 6.27** Patrón de difracción de rayos X para  $\text{Ru}_2(3,5-(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2)_4\text{Cl}$  a 200°C.



**Figura 6.28** Fase columnar hexagonal  $p6mm$ . Figura adaptada de la referencia 18.

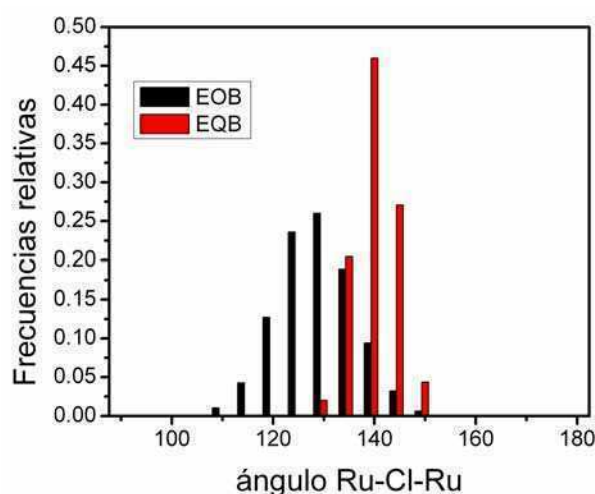
Los resultados obtenidos son compatibles con los observados en el análogo lineal  $\text{Ru}_2(3,5\text{-(C}_8\text{H}_{17}\text{O)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2)_4\text{Cl}^{27}$ . Este compuesto presenta una fase CL columnar hexagonal desde temperatura ambiente hasta la temperatura de descomposición. La superficie de las columnas a  $200^\circ\text{C}$  es aproximadamente  $454 \text{ \AA}^2$ , este valor se obtuvo de extrapolar los datos publicados a  $100^\circ\text{C}$  utilizando el coeficiente de expansión térmica de la superficie<sup>27</sup>. Además, la caracterización de la mesofase del compuesto sintetizado permitió observar que se mantuvo la estructura observada en el análogo lineal. En conclusión, parecería que las interacciones intermoleculares (coordinación  $\text{Ru}_2\text{-Cl-Ru}_2$ ) no se ven esencialmente perturbadas por la ramificación.

### 6.3.3 Arreglo hexagonal EOB y EQB

Con el objetivo de entender los motivos de la similitud de las fases CL para EOB y EQB, se encaró la simulación atomística de ambos sistemas. La introducción de centros quirales en una molécula mesogénica, suele tener el propósito de formar una fase colestérica. Sin embargo, para que esto ocurra, no sólo es necesario que el compuesto presente quiralidad sino que debe formarse una superestructura quiral como, por ejemplo, una cadena helicoidal. Luego de los resultados obtenidos para el sistema TOB, una hipótesis plausible es que el desorden intrínseco de las cadenas alifáticas previene la formación de una superestructura y a su vez mitiga el efecto de la introducción de una ramificación.

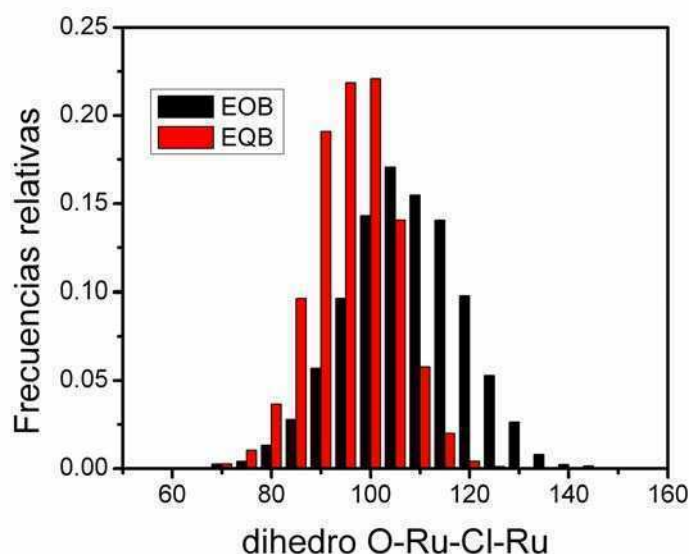
Con esta hipótesis en mente se creó un arreglo hexagonal de encadenamientos simples de 12 monómeros para EQB y otro para EOB y se analizaron similitudes y diferencias en el ángulo Ru-Cl-Ru obtenido y en la variación del ángulo dihedro O-Ru-Cl-Ru para la cadena central a lo largo de una DM de 11 ns a 300K. Este ángulo dihedro debería no tener gran variabilidad si se quiere formar una hélice a lo largo de la cadena ya que para ello no puede haber libre rotación entre monómeros.

Al analizar el ángulo Ru-Cl-Ru, Figura 6.29, se observa que existen diferencias entre ambos sistemas. La presencia de la ramificación resulta en un ángulo promedio Ru-Cl-Ru mayor ( $138^\circ$ ) que en el caso de EOB ( $127^\circ$ ) y en una dispersión menor de los resultados.



**Figura 6.29** Histogramas de frecuencias relativas para el ángulo Ru-Cl-Ru del encadenamiento central para los sistemas EOB y EQB (6 a 11 ns).

Al analizar el dihedro O-Ru-Cl-Ru, Figura 6.30, se observa que si bien en el caso de EQB existe una menor dispersión de los datos, la diferencia entre ambos sistemas no es tan significativa como para propiciar la formación de una hélice a lo largo de la columna.



**Figura 6.30** Histogramas de frecuencias relativas para un dihedro O-Ru-Cl-Ru del encadenamiento central para los sistemas EOB y EQB (6 a 11 ns).

## 6.4 Conclusiones

Se propusieron parámetros para el campo de fuerza de manera de simular los carboxilatos de rutenio de interés con un campo de fuerza de la familia AMBER. Estos parámetros fueron extraídos a partir de datos experimentales y a partir de cálculos cuánticos en sistemas modelo.

La parametrización propuesta fue evaluada utilizando sistemas con estructura conocida y los resultados experimentales fueron reproducidos satisfactoriamente. Se cristalizó y caracterizó por primera vez un derivado aromático de cadena corta lo que permitió tener una estructura cristalina de estos sistemas para comparar con las simulaciones.

Se estudió la conformación de los oligómeros seleccionados en fase CL. La interacción entre los anillos aromáticos parece ser la responsable del menor ángulo Ru-Cl-Ru hallado en estos sistemas en comparación con lo observado en los derivados alifáticos. Fue posible corroborar el desorden de las cadenas alifáticas alrededor de los *cores* centrales como sugería el modelo experimental propuesto.

Finalmente, se analizó la influencia de la introducción de una ramificación y un centro quiral en los sustituyentes del anillo tanto experimental como computacionalmente. Si bien

estas modificaciones no afectan la naturaleza de la fase CL observada, pudo observarse que microscópicamente existe una variación en el ángulo Ru-Cl-Ru y una mayor rigidez a lo largo de la columna. Sin embargo, esto no fue suficiente como para generar una superestructura helicoidal en el material.

En conjunto, los resultados de estas simulaciones confirman que el ángulo Ru-Cl-Ru, y la conformación de los encadenamientos poliméricos, resultan de un delicado balance de interacciones  $\pi$ , dipolares y de van der Waals. El rol de las interacciones entre metilos y metilenos resulta importante, como surge de la comparación de hebras únicas vs. arreglos, cadenas cortas vs. largas y sistemas con sustituyentes quirales vs. sistemas sin sustituyentes quirales.

## 6.5 Referencias

- [1] Leach, A.R. *Molecular Modelling. Principles and applications*; 2<sup>da</sup> Edición, Pearson Ed. Ltd.; 2001, Cap 4..
- [2] Allinger, N.L.; Tribble, M.T.; Miller, M.A.; Wertz, D.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1637.
- [3] Allinger, N.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8127.
- [4] Allinger, N.L.; Yuh, Y.H.; Lii, J.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8551.
- [5] Lii, J.H.; Allinger, N.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8566 y 8576.
- [6] Allinger, N.L.; Li, F.; Yan, L.; Tai, J.C. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 848 y 868.
- [7] Allinger, N.L.; Chen, K.; Lii, J.H. *J. Comput. Chem.* **1996**, *14*, 642.
- [8] Nevins, N.; Chen, K.; Allinger, N.L. *J. Comput. Chem.* **1996**, *14*, 669 y 730.
- [9] Nevins, N.; Lii, J.H.; Allinger, N.L. *J. Comput. Chem.* **1996**, *14*, 695.
- [10] Allinger, N.L.; Chen, K.; Katzenellenbogen, J.A.; Wilson, S.R.; Anstead, G.M. *J. Comput. Chem.* **1996**, *14*, 747.
- [11] Weiner, S.J.; Kollman, P.A.; Case, D.A.; Singh, U.C.; Chio, C.; Alagona, G.; Profeta, S.; Weiner, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 765.
- [12] Cornell, W.D.; Cieplak, P.; Bayly, C.I.; Gould, I.R.; Merz, K.M.; Ferguson, D.M.; Fox, T.; Caldwell, J.W.; Kollman, P.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5179.
- [13] Brooks, R.; Bruccoleri, R.E.; Olafson, B.D.; States, D.J.; Swaminathan, S.; Karplus, M. *J. Comput. Chem.* **1983**, 1234.
- [14] Damm, W.; Tirado-Rives, J.; Jorgensen, W.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 11225.

- [15] Wang, J.; Wolk, R.M.; Caldwell, J.W.; Kollman, P.A.; Case, D.A. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1157.
- [16] Peters, M. *MTK++ 0.1.6*, **2005**.
- [17] Hoops, S.C.; Anderson, K.W.; Merz, K.M. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8262.
- [18] Rusjan, M.C. *Tesis doctoral*, Universidad de Buenos Aires, 2003.
- [19] <http://www.pumma.nl/index.php/Theory/Potentials>
- [20] Chirlian, L.E.; Francl, M.M. *J. Comput. Chem.* **1987**, *8*, 894.
- [21] Breneman, C.M.; Wiberg, K.B. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 361.
- [22] Singh, U.C.; Kollman, P.A. *J. Comput. Chem.* **1984**, *5*, 129.
- [23] Bayly, C.I.; Cieplak, P.; Cornell, W.D.; Kollman, P.A. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10269.
- [24] Lennard-Jones, J.E. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A* **1924**, *106*, 463.
- [25] Allinger, N.L.; Zhou, X.; Bergsma, J. *J. Mol. Struct.(THEOCHEM)* **1994**, *312*, 69.
- [26] Cukiernik, F.D. ; Luneau, D. ; Marchon, J.C. ; Maldivi, P. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3698.
- [27] Chaia, Z.D.; Rusjan, M.C.; Castro, M.A.; Donnio, B.; Heinrich, B.; Guillén, D.; Baggio, R.F. ; Cukiernik, F.D. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2981.
- [28] Aquino, M. A. S. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *170*, 141.
- [29] Bennet, M.J.; Caulton, K.G.; Cotton, F.A. *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1.
- [30] Rusjan, M.; Donnio, B.; Heinrich, B.; Cukiernik, F.D.; Guillon, D. *Langmuir* **2002**, *18*, 10116.





# **Capítulo 7**

## **Conclusiones finales**



---

## Capítulo 7

### Conclusiones generales

---

En los últimos años, la investigación de las propiedades CL de los carboxilatos bimetálicos posibilitó establecer correlaciones entre estructura molecular y propiedades mesomorfas, así como sugerir modelos apropiados para la estructura molecular y supramolecular de la fase CL basados en una amplia variedad de técnicas experimentales. En base a los resultados obtenidos en esta tesis, provenientes de una combinación de cálculos mecano-cuánticos, simulaciones de mecánica y dinámica molecular, síntesis de compuestos seleccionados, caracterización estructural y estudio de propiedades físicas escogidas, se logró una comprensión más profunda de los factores esenciales que dan lugar a esas estructuras, y de las propiedades que estos compuestos presentan.

Para esto, fue necesario validar las metodologías seleccionadas y/o adaptarlas para el sistema bajo estudio: la selección del nivel de descripción y la base utilizada para los cálculos cuánticos, la selección del tipo de campo de fuerza y su parametrización para átomos específicos en el caso de las simulaciones de MM y DM, el nivel de abordaje (aproximación BS, bases utilizadas, aproximación de sustitución diamagnética) para la descripción de las interacciones entre centros metálicos. Se puso énfasis en la consistencia interna de cada método, la consistencia entre métodos, y la comparación con los resultados experimentales previos o los obtenidos en esta tesis. Con estas herramientas combinadas computacionales y experimentales se abordaron algunas preguntas vinculadas tanto a aspectos estructurales de los materiales descriptos, como a su estructura electrónica y la interacción entre centros metálicos.

Uno de los aspectos que emerge como significativo es la predicción de los cálculos de MC en el sentido de que la mayor conexión entre centros bimetálicos debería producirse

cuando se conectan centros de  $\text{Ru}_2(\text{II},\text{II})$  a través de tetrazina como ligando axial. Esta combinación se anuncia como superior a las que involucran pirazina o fenazina como ligandos axiales, o centros bimetalicos de valencia mixta  $\text{Ru}_2(\text{II},\text{III})$ . Los primeros resultados experimentales con bisaductos y con polímeros de este tipo parecen confirmar tal predicción. El trabajo desarrollado en este sentido permite imaginar dos vías de continuación interesantes: por un lado, en la medida en que la capacidad de cálculo aumente aún, sería posible extender los cálculos efectuados sobre el dímero  $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]_2\text{tz}$  a oligómeros superiores, con la finalidad de explorar una eventual reducción del *gap* HOMO-LUMO, o indicios de la aparición de OM extendidos de alta deslocalización (bandas). Por otro lado, sería deseable avanzar en el estudio experimental de la deslocalización electrónica en este sistema, llegando incluso a medir la conductividad eléctrica a lo largo del encadenamiento  $\dots\text{-Ru}_2\text{-tz}\dots$ . Sin embargo, esas medidas requerirían de muestras microscópicamente orientadas, con columnas paralelas a la dirección de medición a lo largo de toda la muestra. Una posibilidad para ello es extruir fibras en la fase  $\text{Col}_h$ , y cortar discos de las mismas para efectuar la medición. Ello requiere sintetizar análogos con carboxilatos ecuatoriales voluminosos como los utilizados en el caso del polímero de rodio y estudiar su carácter CL. Luego, obtener las fibras orientadas – lo que requiere a su vez montar un sistema de extrusión en baja escala y probar la orientación – cortar pequeños discos y pegarles exitosamente los contactos cuidando de no inducir modificaciones estructurales y, finalmente, medir la conductividad. Parte de estos trabajos ya han comenzado en el grupo.

El otro aspecto que surge del conjunto de resultados y análisis aquí presentados, fundamentalmente a partir de los cálculos MC sobre oligómeros, las evidencias estructurales por DRX, y los cálculos de MM y DM sobre encadenamientos poliméricos y sobre arreglos de encadenamientos, es que la estructura supramolecular y la conformación de los mismos surge de un delicado balance entre requisitos de los enlaces de coordinación, interacciones dipolares, interacciones entre anillos aromáticos, o entre metilenos y anillos aromáticos, interacciones de van der Waals, etc. Estos resultados invitan a revalorizar el rol de las cadenas en la determinación de las estructuras de los CL columnares. En efecto, como se mencionó en la introducción, un modelo que ha encontrado gran aceptación en el campo considera que las interacciones entre los *cores* de los mesógenos y las interacciones entre las cadenas alifáticas periféricas a los mismos se encuentran prácticamente desacopladas. Esta visión ha permitido avanzar en la comprensión de algunos aspectos termodinámicos de las transiciones de fase de CL columnares. Sin embargo, la extensión de

la misma a los aspectos estructurales de estas fases, considerando tales estructuras como el resultado de las interacciones entre cores inmersos en un continuo de cadenas alifáticas “fundidas” (visión probablemente exacerbada cuando los cores están esencialmente constituidos por polímeros de coordinación), oculta el rol que las cadenas alifáticas desempeñan en la determinación de las características estructurales. Este aspecto ha sido analizado con detalle en este trabajo para los compuestos aquí tratados, pero es generalizable a otros mesógenos columnares, en sintonía con varios trabajos recientes que continúan discutiendo las estructuras cristalinas de compuestos poliaromáticos (casi nunca cofaciales en ausencias de sustituyentes) y la naturaleza de las interacciones  $\pi$ , así como de algunos otros que muestran que las estructuras cristalinas de homólogos inferiores de mesógenos columnares, presentan estructuras muy diferentes del “apilamiento de cores” esperado. Los resultados de esta tesis contribuyen así al mensaje de revalorización del rol de las cadenas alifáticas en las estructuras de los CL columnares.

Finalmente, cabe destacar que algunas de las herramientas desarrolladas en esta tesis presentan un confiable carácter predictivo, que podrían contribuir al análisis de fuerzas de enlace, estructuras moleculares y conformaciones de carboxilatos bimetalicos en otros campos de aplicación, tales como estudios de reactividad, diseño de fármacos, catalizadores, y que sin duda facilitarán el diseño de nuevos materiales CL con propiedades mejoradas.



## **Anexos**





## Anexo A

### Estructura cristalina de $\text{Cu}_6((\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2)_{12}$

Los datos obtenidos de la difracción del monocristal, resolución y refinamiento de la estructura se encuentran en la tabla A.1. La colección de datos se realizó a 100 K en un difractómetro Bruker-Nonius Kappa-CCD equipado con una fuente de rayos X rotante de Mo y un monocromador de grafito (Mo  $K\alpha$ ,  $\lambda=0,71073$  Å). Se tomaron cuadros cada  $0,5^\circ$  en  $\omega$  con un ángulo límite  $2\theta_{\text{max}}$  de aproximadamente  $52^\circ$ .

**Tabla A.1.** Datos del cristal, métodos de resolución de la estructura y refinamiento para el compuesto  $\text{Cu}_6((\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2)_{12}$ .

Temperatura de colección de datos	100(2) K	
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, $P\bar{1}$ , No.2	
Dimensiones de la celda unidad	a= 17,6341(5) Å b= 21,1791(6) Å c= 24,6752(7) Å	$\alpha= 81,987(4)^\circ$ $\beta=84,308(3)^\circ$ $\gamma=83,583(3)^\circ$
Volumen, Z	9035,6(4) Å <sup>3</sup> , 2	
Densidad calculada	1,327 g/cm <sup>3</sup>	
Coefficiente de absorción ( $\mu$ )	0,777 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	3804	
Tamaño, forma y color del cristal	0,14 x 0,10 x 0,08 mm	Paralelepípedo verde
Rango para colección en $\theta$	2,93° a 26,00°	
Rango de índices	-21≤h≤21; -25≤k≤26; -30≤l≤30	
Reflexiones colectadas e independientes	131372	35432 [R(int)=0,0521]
Reducción y corrección de datos <sup>a</sup>	Bruker AXS Collect Software	
Resolución de la estructura <sup>b</sup>	SHELXS97 (Sheldrick, 1990)	
Programa de refinamiento	SHELXL97 (Sheldrick, 1997)	
Método de refinamiento	Cuadrados mínimos sobre toda la matriz en F <sup>2</sup>	
Factores de acuerdo, w	$w=[\sigma^2(F_o^2)+(0,0833P)^2+15,6983P]^{-1}$ ; $P=[F_o^2+2F_c^2]/3$	
Datos, restricciones, parámetros	35432/634/2281	
Calidad del ajuste en F <sup>2</sup>	1,017	
Índices finales R [ $I>2\sigma(I)$ ] <sup>c</sup>	$R_1=0,0609$ , $wR_2=0,1516$	
Índices de todos los datos	$R_1=0,0965$ , $wR_2=0,1747$	

<sup>a</sup> Corrección: Lorentz, polarización y absorción. Factores de transmisión máx. y mín. 0,9404 y 0,8990.

<sup>b</sup> Estructura resuelta por el método de Patterson y Fourier.

<sup>c</sup> Los índices R se definen como:  $R_1=\Sigma ||F_o|-|F_c||/\Sigma |F_o|$ ,  $wR_2=[\Sigma w(F_o^2-F_c^2)^2/\Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$ .

**Tabla A.2.** Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) de átomos no hidrogenoides y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalente ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U_{eq}$  se define como un tercio de la traza del tensor ortogonalizado  $U_{ij}$ .

Átomo	X	Y	Z	$U_{eq}$				
<b>Cu(1)</b>	8724(1)	1023(1)	4624(1)	37(1)	<b>C(529)</b>	7090(20)	2029(15)	6361(5) 55(3)
<b>Cu(2)</b>	9015(1)	507(1)	5941(1)	40(1)	<b>O(530)</b>	6102(8)	3541(6)	5337(5) 77(2)
<b>Cu(3)</b>	9395(1)	-1076(1)	5816(1)	35(1)	<b>C(531)</b>	6366(11)	3633(8)	4749(6) 78(3)
<b>O(1)</b>	9907(2)	1164(1)	4847(1)	36(1)	<b>C(532)</b>	6170(20)	4333(16)	4565(18) 92(4)
<b>C(2)</b>	10033(2)	1371(2)	5289(2)	37(1)	<b>O(533)</b>	5677(8)	3439(7)	6423(5) 64(2)
<b>O(3)</b>	9718(2)	1161(1)	5751(1)	41(1)	<b>C(534)</b>	4891(10)	3320(20)	6410(14) 125(8)
<b>C(4)</b>	10547(2)	1884(2)	5281(2)	36(1)	<b>C(535)</b>	4578(9)	2909(9)	6789(7) 87(3)
<b>C(5)</b>	10771(2)	2244(2)	4789(2)	37(1)	<b>O(536)</b>	6359(11)	2428(8)	7140(5) 73(3)
<b>C(6)</b>	11245(2)	2729(2)	4787(2)	37(1)	<b>C(537)</b>	6792(9)	2681(10)	7444(7) 83(3)
<b>C(7)</b>	11494(2)	2849(2)	5283(2)	38(1)	<b>C(538)</b>	6419(12)	2774(10)	7992(6) 97(3)
<b>C(8)</b>	11251(3)	2491(2)	5776(2)	41(1)	<b>O(41)</b>	8634(2)	264(1)	5164(1) 39(1)
<b>C(9)</b>	10783(3)	2004(2)	5773(2)	42(1)	<b>C(42)</b>	8305(2)	-241(2)	5143(2) 38(1)
<b>O(10)</b>	11487(2)	3115(1)	4328(1)	44(1)	<b>O(43)</b>	8539(2)	-781(1)	5372(1) 44(1)
<b>C(11)</b>	11236(3)	2998(2)	3814(2)	50(1)	<b>C(44)</b>	7602(3)	-203(2)	4847(2) 44(1)
<b>C(12)</b>	11548(4)	3475(3)	3371(3)	82(2)	<b>C(45)</b>	7162(2)	381(2)	4725(2) 44(1)
<b>O(13)</b>	12005(2)	3293(1)	5278(1)	42(1)	<b>C(46)</b>	6488(3)	400(2)	4466(2) 48(1)
<b>C(14)</b>	11658(3)	3916(2)	5379(3)	58(1)	<b>C(47)</b>	6252(3)	-164(2)	4338(2) 48(1)
<b>C(15)</b>	12281(3)	4307(2)	5462(2)	59(1)	<b>C(48)</b>	6694(3)	-742(2)	4467(2) 56(1)
<b>O(16)</b>	11520(2)	2651(2)	6235(1)	49(1)	<b>C(49)</b>	7365(3)	-764(2)	4720(2) 54(1)
<b>C(17)</b>	11312(3)	2277(2)	6753(2)	55(1)	<b>O(50)</b>	6023(2)	945(2)	4329(2) 58(1)
<b>C(18)</b>	11727(4)	2509(3)	7178(2)	79(2)	<b>C(51)</b>	6241(3)	1532(2)	4468(3) 61(1)
<b>O(21)</b>	8166(14)	1553(10)	5135(4)	42(2)	<b>C(52)</b>	5647(4)	2052(3)	4277(4) 99(3)
<b>C(22)</b>	7960(20)	1574(15)	5645(4)	43(5)	<b>O(53)</b>	5615(2)	-147(2)	4056(1) 53(1)
<b>O(23)</b>	8198(9)	1200(5)	6040(4)	40(2)	<b>C(54)</b>	4952(3)	-392(4)	4383(3) 85(2)
<b>C(24)</b>	7342(19)	2095(13)	5785(4)	51(3)	<b>C(55)</b>	4476(5)	-638(5)	3995(3) 127(4)
<b>C(25)</b>	7021(18)	2514(11)	5364(3)	60(2)	<b>O(56)</b>	6402(2)	-1263(2)	4326(2) 72(1)
<b>C(26)</b>	6457(11)	2998(7)	5488(2)	60(2)	<b>C(57)</b>	6833(4)	-1881(2)	4444(4) 93(3)
<b>C(27)</b>	6213(8)	3062(6)	6032(3)	55(2)	<b>C(58)</b>	6384(5)	-2359(3)	4238(4) 133(4)
<b>C(28)</b>	6533(8)	2643(5)	6453(2)	55(2)	<b>O(61)</b>	8324(2)	-19(2)	6418(1) 56(1)
<b>C(29)</b>	7097(14)	2159(9)	6329(3)	55(3)	<b>C(62)</b>	8271(3)	-596(2)	6617(2) 50(1)
<b>O(30)</b>	6148(5)	3414(3)	5073(3)	77(2)	<b>O(63)</b>	8685(2)	-1078(2)	6466(1) 48(1)
<b>C(31)</b>	6396(6)	4064(5)	5026(4)	78(3)	<b>C(64)</b>	7662(3)	-705(2)	7082(2) 51(1)
<b>C(32)</b>	5933(11)	4485(10)	4619(11)	92(4)	<b>C(65)</b>	7162(3)	-192(3)	7218(2) 55(1)
<b>O(33)</b>	5652(4)	3541(4)	6163(3)	64(2)	<b>C(66)</b>	6601(3)	-276(3)	7655(2) 56(1)
<b>C(34)</b>	4877(6)	3384(14)	6172(11)	125(8)	<b>C(67)</b>	6560(3)	-885(3)	7947(2) 58(1)
<b>C(35)</b>	4337(6)	3845(6)	6077(5)	87(3)	<b>C(68)</b>	7063(3)	-1408(3)	7804(2) 58(1)
<b>O(36)</b>	6263(6)	2665(4)	7005(3)	73(3)	<b>C(69)</b>	7620(3)	-1315(3)	7365(2) 53(1)
<b>C(37)</b>	6456(6)	3116(6)	7277(5)	83(3)	<b>O(70)</b>	6078(2)	196(2)	7821(2) 64(1)
<b>C(38)</b>	5866(8)	3270(6)	7720(5)	97(3)	<b>C(71)</b>	6055(3)	800(3)	7494(2) 68(2)
<b>O(521)</b>	8050(20)	1651(18)	5049(7)	42(2)	<b>C(72)</b>	5376(3)	1222(3)	7714(3) 75(2)
<b>C(522)</b>	7860(40)	1570(30)	5565(8)	43(5)	<b>O(73)</b>	5991(2)	-971(2)	8370(1) 69(1)
<b>O(523)</b>	8145(16)	1142(10)	5904(7)	40(2)	<b>C(74)</b>	6254(4)	-1109(4)	8916(2) 77(2)
<b>C(524)</b>	7280(30)	2070(20)	5799(6)	51(3)	<b>C(75)</b>	6651(4)	-585(4)	9060(3) 87(2)
<b>C(525)</b>	6950(30)	2565(18)	5445(5)	60(2)	<b>O(76)</b>	6971(2)	-1985(2)	8112(2) 66(1)
<b>C(526)</b>	6413(18)	3024(11)	5654(5)	60(2)	<b>C(77)</b>	7329(3)	-2543(3)	7905(2) 60(1)
<b>C(527)</b>	6218(15)	2985(9)	6216(5)	55(2)	<b>C(78)</b>	7159(3)	-3114(3)	8330(2) 70(2)
<b>C(528)</b>	6555(15)	2488(9)	6570(4)	55(2)	<b>O(81)</b>	9867(2)	-177(1)	5968(1) 38(1)
					<b>C(82)</b>	10521(3)	-185(2)	6154(2) 39(1)

<b>O(83)</b>	11115(2)	-492(1)	5963(1)	42(1)	<b>C(118)</b>	13919(4)	-3617(4)	7019(6)	185(6)
<b>C(84)</b>	10704(4)	154(6)	6610(3)	34(2)	<b>Cu(11)</b>	3296(1)	15574(1)	10154(1)	28(1)
<b>C(85)</b>	10111(3)	251(4)	7014(3)	41(2)	<b>Cu(12)</b>	4426(1)	15050(1)	11190(1)	28(1)
<b>C(86)</b>	10248(3)	499(4)	7484(2)	55(2)	<b>Cu(13)</b>	5292(1)	13742(1)	10675(1)	28(1)
<b>C(87)</b>	10978(3)	649(4)	7551(2)	48(2)	<b>O(201)</b>	4370(1)	16048(1)	10104(1)	29(1)
<b>C(88)</b>	11571(3)	551(5)	7147(3)	41(2)	<b>C(202)</b>	4606(2)	16266(2)	10509(2)	30(1)
<b>C(89)</b>	11434(4)	304(7)	6677(4)	34(2)	<b>O(203)</b>	4651(1)	15935(1)	10971(1)	32(1)
<b>O(93)</b>	11111(5)	869(4)	8023(3)	76(2)	<b>C(204)</b>	4819(2)	16933(2)	10450(2)	33(1)
<b>C(94)</b>	11466(13)	351(8)	8431(5)	123(7)	<b>C(205)</b>	4571(2)	17380(2)	10023(2)	36(1)
<b>C(95)</b>	11872(15)	655(11)	8768(9)	168(7)	<b>C(206)</b>	4770(2)	18005(2)	9974(2)	39(1)
<b>O(96)</b>	12260(4)	727(5)	7250(3)	43(2)	<b>C(207)</b>	5224(2)	18169(2)	10359(2)	40(1)
<b>C(97)</b>	12874(5)	675(7)	6834(5)	47(2)	<b>C(208)</b>	5458(2)	17715(2)	10790(2)	37(1)
<b>C(98)</b>	13552(6)	939(8)	7024(5)	60(3)	<b>C(209)</b>	5260(2)	17094(2)	10837(2)	34(1)
<b>O(90)</b>	9709(4)	595(5)	7904(3)	81(2)	<b>O(210)</b>	4538(2)	18483(1)	9582(1)	45(1)
<b>C(91)</b>	8935(9)	553(8)	7850(5)	94(4)	<b>C(211)</b>	4091(3)	18314(2)	9171(2)	50(1)
<b>C(92)</b>	8553(12)	1118(11)	7483(7)	151(10)	<b>C(212)</b>	3911(3)	18918(2)	8781(2)	58(1)
<b>C(84X)</b>	10490(4)	164(7)	6638(4)	34(2)	<b>O(213)</b>	5460(2)	18773(2)	10296(1)	50(1)
<b>C(85X)</b>	9835(3)	370(5)	6953(3)	41(2)	<b>C(214)</b>	5011(4)	19196(3)	10633(3)	70(2)
<b>C(86X)</b>	9896(3)	696(4)	7396(3)	55(2)	<b>C(215)</b>	5491(5)	19691(3)	10755(4)	109(3)
<b>C(87X)</b>	10612(4)	816(4)	7524(3)	48(2)	<b>O(216)</b>	5884(2)	17934(1)	11147(1)	43(1)
<b>C(88X)</b>	11267(3)	610(6)	7209(4)	41(2)	<b>C(217)</b>	6151(3)	17472(2)	11588(2)	48(1)
<b>C(89X)</b>	11206(4)	284(7)	6766(4)	34(2)	<b>C(218)</b>	6628(3)	17803(3)	11912(2)	65(2)
<b>O(93X)</b>	10671(5)	1160(4)	7943(3)	76(2)	<b>O(221)</b>	2786(2)	15837(1)	10842(1)	34(1)
<b>C(94X)</b>	10970(14)	764(9)	8445(5)	123(7)	<b>C(222)</b>	2880(2)	15681(2)	11346(2)	34(1)
<b>C(95X)</b>	11478(16)	1130(12)	8644(10)	168(7)	<b>O(223)</b>	3459(2)	15361(1)	11546(1)	35(1)
<b>O(96X)</b>	11938(4)	768(7)	7362(4)	43(2)	<b>C(224)</b>	2256(13)	15873(18)	11734(8)	41(2)
<b>C(97X)</b>	12615(6)	613(8)	7023(6)	47(2)	<b>C(225)</b>	1598(10)	16245(11)	11569(6)	42(4)
<b>C(98X)</b>	13274(6)	868(9)	7245(6)	60(3)	<b>C(226)</b>	1013(7)	16412(8)	11959(5)	58(4)
<b>O(90X)</b>	9286(5)	920(6)	7717(4)	81(2)	<b>C(227)</b>	1086(8)	16208(11)	12513(5)	87(4)
<b>C(91X)</b>	8635(18)	1150(30)	7442(11)	94(4)	<b>C(228)</b>	1744(11)	15836(16)	12678(7)	91(3)
<b>C(92X)</b>	8020(19)	1540(30)	7780(20)	151(10)	<b>C(229)</b>	2329(14)	15670(20)	12288(9)	60(2)
<b>O(90Y)</b>	9286(5)	920(6)	7717(4)	81(2)	<b>O(230)</b>	337(4)	16764(4)	11801(3)	61(2)
<b>C(91Y)</b>	8602(12)	664(14)	7664(11)	94(4)	<b>C(231)</b>	221(6)	17417(4)	11905(4)	56(2)
<b>C(92Y)</b>	7931(10)	880(20)	8064(14)	151(10)	<b>C(232)</b>	729(8)	17811(6)	11523(7)	110(4)
<b>O(101)</b>	10033(2)	-1705(1)	6270(1)	40(1)	<b>O(233)</b>	563(10)	16480(10)	12908(7)	140(3)
<b>C(102)</b>	10722(3)	-1946(2)	6260(2)	38(1)	<b>C(234)</b>	17(13)	15881(19)	13234(8)	283(18)
<b>O(103)</b>	11276(2)	-1766(1)	5930(1)	41(1)	<b>C(235)</b>	-375(16)	15685(15)	12837(12)	260(20)
<b>C(104)</b>	10914(3)	-2504(2)	6685(2)	40(1)	<b>O(236)</b>	1838(9)	15748(12)	13240(8)	107(9)
<b>C(105)</b>	10328(3)	-2793(2)	7018(2)	42(1)	<b>C(237)</b>	2460(40)	15270(70)	13396(12)	153(13)
<b>C(106)</b>	10507(3)	-3319(2)	7404(2)	46(1)	<b>C(238)</b>	2453(14)	15240(20)	14027(9)	180(20)
<b>C(107)</b>	11262(3)	-3539(2)	7479(2)	54(1)	<b>C(724)</b>	2243(17)	15900(20)	11781(10)	41(2)
<b>C(108)</b>	11846(3)	-3251(2)	7136(2)	58(1)	<b>C(725)</b>	1637(14)	16352(15)	11636(7)	42(4)
<b>C(109)</b>	11673(3)	-2742(2)	6737(2)	49(1)	<b>C(726)</b>	1079(10)	16539(9)	12037(6)	58(4)
<b>O(110)</b>	9901(2)	-3586(2)	7727(1)	60(1)	<b>C(727)</b>	1127(10)	16276(13)	12583(7)	87(4)
<b>C(111)</b>	9823(4)	-4238(3)	7666(3)	74(2)	<b>C(728)</b>	1734(15)	15826(19)	12727(9)	91(3)
<b>C(112)</b>	9082(4)	-4415(4)	7970(3)	87(2)	<b>C(729)</b>	2292(19)	15640(20)	12326(11)	60(2)
<b>O(113)</b>	11409(2)	-4051(2)	7877(2)	75(1)	<b>O(730)</b>	502(6)	17029(5)	11929(4)	61(2)
<b>C(114)</b>	11810(5)	-3922(3)	8332(3)	110(3)	<b>C(731)</b>	553(7)	17435(6)	11417(5)	56(2)
<b>C(115)</b>	11559(3)	-4317(3)	8827(3)	72(2)	<b>C(732)</b>	23(10)	18016(7)	11477(8)	110(4)
<b>O(116)</b>	12572(2)	-3518(2)	7221(2)	85(1)	<b>O(733)</b>	499(13)	16387(12)	12970(8)	140(3)
<b>C(117)</b>	13189(4)	-3248(3)	6860(5)	152(5)	<b>C(734)</b>	-148(17)	15840(30)	12924(12)	283(18)

<b>C(735)</b>	-575(17)	15758(16)	13425(17)	260(20)	<b>C(292)</b>	4578(3)	14996(3)	13429(2)	68(2)
<b>O(736)</b>	1645(12)	15501(17)	13258(10)	107(9)	<b>O(293)</b>	6784(2)	16067(2)	12672(1)	47(1)
<b>C(737)</b>	2350(50)	15180(80)	13461(16)	153(13)	<b>C(294)</b>	7464(4)	15779(3)	12933(2)	66(2)
<b>C(738)</b>	2117(19)	14910(30)	14061(12)	180(20)	<b>C(295)</b>	7434(4)	15103(3)	13180(3)	82(2)
<b>O(241)</b>	3794(1)	14774(1)	10524(1)	29(1)	<b>O(296)</b>	7653(2)	16240(1)	11715(1)	39(1)
<b>C(242)</b>	3705(2)	14199(2)	10465(2)	29(1)	<b>C(297)</b>	8082(2)	16376(2)	11193(2)	38(1)
<b>O(243)</b>	4236(1)	13754(1)	10497(1)	32(1)	<b>C(298)</b>	8660(3)	16827(2)	11265(2)	50(1)
<b>C(244)</b>	2934(2)	14022(2)	10372(2)	29(1)	<b>O(301)</b>	6316(1)	13379(1)	10862(1)	33(1)
<b>C(245)</b>	2281(2)	14426(2)	10485(2)	32(1)	<b>C(302)</b>	6990(2)	13320(2)	10632(2)	32(1)
<b>C(246)</b>	1559(2)	14227(2)	10449(2)	34(1)	<b>O(303)</b>	7248(1)	13660(1)	10203(1)	32(1)
<b>C(247)</b>	1503(2)	13613(2)	10328(2)	37(1)	<b>C(304)</b>	7530(2)	12793(2)	10891(2)	36(1)
<b>C(248)</b>	2167(2)	13215(2)	10198(2)	33(1)	<b>C(305)</b>	7310(3)	12461(2)	11397(2)	43(1)
<b>C(249)</b>	2887(2)	13423(2)	10216(2)	31(1)	<b>C(306)</b>	7805(3)	11973(3)	11641(2)	62(2)
<b>O(250)</b>	885(2)	14596(2)	10547(1)	44(1)	<b>C(307)</b>	8531(3)	11815(3)	11385(2)	62(1)
<b>C(251)</b>	923(2)	15256(2)	10612(2)	39(1)	<b>C(308)</b>	8739(3)	12145(2)	10867(2)	51(1)
<b>C(252)</b>	118(3)	15557(3)	10707(2)	57(1)	<b>C(309)</b>	8243(2)	12638(2)	10624(2)	43(1)
<b>O(253)</b>	801(2)	13388(2)	10318(2)	54(1)	<b>O(310)</b>	7456(10)	11677(7)	12125(4)	98(4)
<b>C(254)</b>	406(3)	13250(3)	10860(3)	75(2)	<b>C(311)</b>	7853(7)	11332(5)	12547(4)	64(2)
<b>C(255)</b>	801(4)	12694(4)	11211(3)	93(2)	<b>C(312)</b>	7363(9)	11223(11)	13103(6)	55(3)
<b>O(256)</b>	2054(2)	12633(1)	10060(1)	40(1)	<b>O(810)</b>	7668(15)	11537(7)	12106(6)	98(4)
<b>C(257)</b>	2720(2)	12231(2)	9891(2)	41(1)	<b>C(811)</b>	7188(9)	11878(6)	12466(5)	64(2)
<b>C(258)</b>	2463(3)	11647(2)	9713(2)	56(1)	<b>C(812)</b>	7197(13)	11365(14)	12982(7)	55(3)
<b>O(261)</b>	4336(2)	14295(1)	11742(1)	34(1)	<b>O(313)</b>	9014(3)	11307(3)	11603(2)	112(2)
<b>C(262)</b>	4596(2)	13713(2)	11790(2)	32(1)	<b>C(314)</b>	9537(5)	11422(6)	11962(6)	210(8)
<b>O(263)</b>	4984(2)	13425(1)	11426(1)	36(1)	<b>C(315)</b>	10207(8)	11082(10)	11984(12)	450(20)
<b>C(264)</b>	4422(2)	13317(2)	12334(2)	36(1)	<b>O(316)</b>	9444(2)	11948(2)	10633(2)	66(1)
<b>C(265)</b>	3995(2)	13586(2)	12760(2)	41(1)	<b>C(317)</b>	9626(3)	12207(3)	10077(3)	77(2)
<b>C(266)</b>	3824(3)	13218(3)	13262(2)	53(1)	<b>C(318)</b>	10418(3)	11881(4)	9905(4)	107(3)
<b>C(267)</b>	4074(3)	12567(3)	13329(2)	56(1)	<b>C(401)</b>	9339(4)	3611(3)	5421(3)	89(2)
<b>C(268)</b>	4528(3)	12300(2)	12896(2)	53(1)	<b>C(402)</b>	9419(4)	4255(3)	5072(3)	93(2)
<b>C(269)</b>	4697(2)	12671(2)	12400(2)	42(1)	<b>C(403)</b>	9557(4)	4203(3)	4464(3)	104(3)
<b>O(270)</b>	3364(2)	13531(2)	13644(1)	75(1)	<b>C(404)</b>	8924(4)	3860(3)	4261(3)	91(2)
<b>C(271)</b>	3410(6)	13383(4)	14212(3)	104(3)	<b>C(405)</b>	8855(3)	3213(2)	4609(2)	72(2)
<b>C(272)</b>	4087(5)	13539(6)	14400(4)	144(4)	<b>C(406)</b>	8721(4)	3271(3)	5224(2)	85(2)
<b>O(273)</b>	3912(2)	12190(2)	13815(1)	72(1)	<b>C(411)</b>	3412(11)	18051(9)	11346(9)	177(4)
<b>C(274)</b>	3416(4)	11693(3)	13804(3)	89(2)	<b>C(412)</b>	3084(14)	18749(8)	11184(9)	176(4)
<b>C(275)</b>	3766(5)	11100(4)	14108(4)	134(4)	<b>C(413)</b>	2843(12)	18849(8)	10593(8)	175(4)
<b>O(276)</b>	4768(2)	11660(2)	13001(2)	66(1)	<b>C(414)</b>	2268(11)	18377(9)	10526(8)	174(4)
<b>C(277)</b>	5168(4)	11356(3)	12557(3)	69(2)	<b>C(415)</b>	2604(16)	17674(8)	10677(9)	169(4)
<b>C(278)</b>	5308(5)	10643(3)	12755(3)	95(2)	<b>C(416)</b>	2841(12)	17575(8)	11270(8)	175(4)
<b>O(281)</b>	5429(1)	14724(1)	10865(1)	29(1)	<b>C(461)</b>	2805(14)	18150(10)	11505(7)	178(4)
<b>C(282)</b>	6094(2)	14905(2)	10886(2)	30(1)	<b>C(462)</b>	2841(16)	18853(9)	11246(9)	176(4)
<b>O(283)</b>	6638(1)	14812(1)	10528(1)	29(1)	<b>C(463)</b>	2382(13)	19010(9)	10737(9)	176(4)
<b>C(284)</b>	6256(2)	15227(2)	11355(2)	31(1)	<b>C(464)</b>	2656(14)	18539(10)	10319(7)	177(4)
<b>C(285)</b>	5813(2)	15146(2)	11853(2)	33(1)	<b>C(465)</b>	2655(19)	17832(10)	10575(10)	173(4)
<b>C(286)</b>	5996(2)	15425(2)	12291(2)	36(1)	<b>C(466)</b>	3122(14)	17693(9)	11080(9)	175(4)
<b>C(287)</b>	6624(2)	15782(2)	12238(2)	37(1)	<b>C(421)</b>	9366(10)	10435(8)	10211(8)	137(8)
<b>C(288)</b>	7061(2)	15866(2)	11734(2)	34(1)	<b>C(422)</b>	10093(11)	10260(13)	10519(7)	169(10)
<b>C(289)</b>	6883(2)	15591(2)	11286(2)	32(1)	<b>C(423)</b>	10799(10)	9992(15)	10175(12)	219(15)
<b>O(290)</b>	5595(2)	15363(2)	12799(1)	44(1)					
<b>C(291)</b>	4886(3)	15067(3)	12847(2)	49(1)					

**Tabla A.3.** Distancias de enlace (Å).

Cu(1)-O(21)	1,929(11)	C(31)-C(32)	1,490(18)	C(67)-O(73)	1,383(5)
Cu(1)-O(103) <sup>#1</sup>	1,934(3)	O(33)-C(34)	1,439(9)	C(67)-C(68)	1,402(8)
Cu(1)-O(83) <sup>#1</sup>	1,935(3)	C(34)-C(35)	1,30(3)	C(68)-O(76)	1,363(6)
Cu(1)-O(41)	1,951(3)	O(36)-C(37)	1,332(10)	C(68)-C(69)	1,398(7)
Cu(1)-O(521)	2,015(19)	C(37)-C(38)	1,478(12)	O(70)-C(71)	1,413(7)
Cu(1)-O(1)	2,270(3)	O(521)-C(522)	1,279(9)	C(71)-C(72)	1,514(8)
Cu(2)-O(523)	1,925(17)	C(522)-O(523)	1,243(9)	O(73)-C(74)	1,449(7)
Cu(2)-O(61)	1,939(3)	C(522)-C(524)	1,511(8)	C(74)-C(75)	1,477(9)
Cu(2)-O(3)	1,941(3)	C(524)-C(525)	1,39	O(76)-C(77)	1,412(7)
Cu(2)-O(23)	1,961(10)	C(524)-C(529)	1,39	C(77)-C(78)	1,522(6)
Cu(2)-O(81)	1,966(3)	C(525)-C(526)	1,39	O(81)-C(82)	1,280(5)
Cu(2)-O(41)	2,236(3)	C(526)-O(530)	1,351(8)	C(82)-O(83)	1,255(5)
Cu(3)-O(63)	1,935(3)	C(526)-C(527)	1,39	C(82)-C(84X)	1,484(6)
Cu(3)-O(101)	1,946(3)	C(527)-O(533)	1,389(7)	C(82)-C(84)	1,495(6)
Cu(3)-O(43)	1,948(3)	C(527)-C(528)	1,39	O(83)-Cu(1) <sup>#1</sup>	1,935(3)
Cu(3)-O(1) <sup>#1</sup>	1,965(3)	C(528)-C(529)	1,39	C(84)-C(85)	1,39
Cu(3)-O(81)	2,254(3)	C(528)-O(536)	1,405(8)	C(84)-C(89)	1,39
O(1)-C(2)	1,280(5)	O(530)-C(531)	1,472(11)	C(85)-C(86)	1,39
O(1)-Cu(3) <sup>#1</sup>	1,965(3)	C(531)-C(532)	1,501(19)	C(86)-O(90)	1,356(7)
C(2)-O(3)	1,261(5)	O(533)-C(534)	1,441(10)	C(86)-C(87)	1,39
C(2)-C(4)	1,487(5)	C(534)-C(535)	1,31(3)	C(87)-O(93)	1,365(5)
C(4)-C(9)	1,386(6)	O(536)-C(537)	1,323(12)	C(87)-C(88)	1,39
C(4)-C(5)	1,387(6)	C(537)-C(538)	1,471(13)	C(88)-O(96)	1,367(6)
C(5)-C(6)	1,395(6)	O(41)-C(42)	1,282(5)	C(88)-C(89)	1,39
C(6)-O(10)	1,362(5)	C(42)-O(43)	1,249(5)	O(93)-C(94)	1,506(15)
C(6)-C(7)	1,406(6)	C(42)-C(44)	1,489(6)	C(94)-C(95)	1,409(15)
C(7)-O(13)	1,372(5)	C(44)-C(49)	1,387(6)	O(96)-C(97)	1,423(9)
C(7)-C(8)	1,396(6)	C(44)-C(45)	1,397(6)	C(97)-C(98)	1,515(9)
C(8)-O(16)	1,369(5)	C(45)-C(46)	1,398(7)	O(90)-C(91)	1,397(17)
C(8)-C(9)	1,392(6)	C(46)-O(50)	1,361(5)	C(91)-C(92)	1,532(5)
O(10)-C(11)	1,446(5)	C(46)-C(47)	1,395(7)	C(84X)-C(85X)	1,39
C(11)-C(12)	1,489(7)	C(47)-O(53)	1,371(5)	C(84X)-C(89X)	1,39
O(13)-C(14)	1,434(6)	C(47)-C(48)	1,391(7)	C(85X)-C(86X)	1,39
C(14)-C(15)	1,494(6)	C(48)-O(56)	1,369(6)	C(86X)-O(90X)	1,354(7)
O(16)-C(17)	1,445(5)	C(48)-C(49)	1,385(7)	C(86X)-C(87X)	1,39
C(17)-C(18)	1,502(7)	O(50)-C(51)	1,437(6)	C(87X)-O(93X)	1,363(6)
O(21)-C(22)	1,280(7)	C(51)-C(52)	1,494(8)	C(87X)-C(88X)	1,39
C(22)-O(23)	1,244(7)	O(53)-C(54)	1,457(6)	C(88X)-O(96X)	1,367(6)
C(22)-C(24)	1,511(6)	C(54)-C(55)	1,515(9)	C(88X)-C(89X)	1,39
C(24)-C(25)	1,39	O(56)-C(57)	1,446(6)	O(93X)-C(94X)	1,503(15)
C(24)-C(29)	1,39	C(57)-C(58)	1,522(7)	C(94X)-C(95X)	1,410(15)
C(25)-C(26)	1,39	O(61)-C(62)	1,261(6)	O(96X)-C(97X)	1,422(9)
C(26)-O(30)	1,368(7)	C(62)-O(63)	1,265(6)	C(97X)-C(98X)	1,514(9)
C(26)-C(27)	1,39	C(62)-C(64)	1,503(6)	O(90X)-C(91X)	1,399(18)
C(27)-O(33)	1,384(6)	C(64)-C(65)	1,377(7)	C(91X)-C(92X)	1,530(5)
C(27)-C(28)	1,39	C(64)-C(69)	1,387(7)	C(91Y)-C(92Y)	1,533(5)
C(28)-C(29)	1,39	C(65)-C(66)	1,395(6)	O(101)-C(102)	1,265(5)
C(28)-O(36)	1,403(6)	C(66)-O(70)	1,362(6)	C(102)-O(103)	1,265(5)
O(30)-C(31)	1,475(10)	C(66)-C(67)	1,392(7)	C(102)-C(104)	1,500(6)

O(103)-Cu(1) <sup>#1</sup>	1,934(3)	C(222)-O(223)	1,262(5)	O(261)-C(262)	1,261(5)
C(104)-C(109)	1,388(6)	C(222)-C(224)	1,446(13)	C(262)-O(263)	1,258(5)
C(104)-C(105)	1,396(6)	C(222)-C(724)	1,554(17)	C(262)-C(264)	1,505(5)
C(105)-C(106)	1,391(6)	C(224)-C(225)	1,39	C(264)-C(265)	1,382(6)
C(106)-C(107)	1,381(7)	C(224)-C(229)	1,39	C(264)-C(269)	1,391(6)
C(106)-O(110)	1,392(6)	C(225)-C(226)	1,39	C(265)-C(266)	1,394(6)
C(107)-O(113)	1,377(6)	C(226)-C(227)	1,39	C(266)-O(270)	1,373(6)
C(107)-C(108)	1,405(8)	C(226)-O(230)	1,394(7)	C(266)-C(267)	1,393(8)
C(108)-O(116)	1,364(6)	C(227)-C(228)	1,39	C(267)-O(273)	1,369(5)
C(108)-C(109)	1,384(7)	C(227)-O(233)	1,411(7)	C(267)-C(268)	1,412(8)
O(110)-C(111)	1,433(6)	C(228)-C(229)	1,39	C(268)-O(276)	1,371(6)
C(111)-C(112)	1,499(8)	C(228)-O(236)	1,398(13)	C(268)-C(269)	1,385(6)
O(113)-C(114)	1,456(7)	O(230)-C(231)	1,431(10)	O(270)-C(271)	1,402(7)
C(114)-C(115)	1,442(9)	C(231)-C(232)	1,471(13)	C(271)-C(272)	1,410(11)
O(116)-C(117)	1,452(9)	O(233)-C(234)	1,74(3)	O(273)-C(274)	1,447(8)
C(117)-C(118)	1,488(10)	C(234)-C(235)	1,38(3)	C(274)-C(275)	1,475(10)
Cu(11)-O(303) <sup>#2</sup>	1,936(3)	O(236)-C(237)	1,45(3)	O(276)-C(277)	1,433(7)
Cu(11)-O(283) <sup>#2</sup>	1,958(3)	C(237)-C(238)	1,55(4)	C(277)-C(278)	1,522(7)
Cu(11)-O(221)	1,963(3)	C(724)-C(725)	1,39	O(281)-C(282)	1,283(4)
Cu(11)-O(241)	1,967(3)	C(724)-C(729)	1,39	C(282)-O(283)	1,257(5)
Cu(11)-O(201)	2,226(2)	C(725)-C(726)	1,39	C(282)-C(284)	1,487(5)
Cu(12)-O(223)	1,930(3)	C(726)-O(730)	1,386(7)	O(283)-Cu(11) <sup>#2</sup>	1,958(3)
Cu(12)-O(203)	1,952(3)	C(726)-C(727)	1,39	C(284)-C(285)	1,390(5)
Cu(12)-O(261)	1,959(3)	C(727)-C(728)	1,39	C(284)-C(289)	1,401(5)
Cu(12)-O(281)	1,961(3)	C(727)-O(733)	1,410(8)	C(285)-C(286)	1,382(6)
Cu(12)-O(241)	2,251(2)	C(728)-C(729)	1,39	C(286)-O(290)	1,374(5)
Cu(13)-O(263)	1,928(3)	C(728)-O(736)	1,395(14)	C(286)-C(287)	1,396(6)
Cu(13)-O(243)	1,952(3)	O(730)-C(731)	1,426(11)	C(287)-O(293)	1,367(5)
Cu(13)-O(301)	1,954(3)	C(731)-C(732)	1,475(13)	C(287)-C(288)	1,397(6)
Cu(13)-O(201) <sup>#2</sup>	1,960(3)	O(733)-C(734)	1,74(3)	C(288)-O(296)	1,372(5)
Cu(13)-O(281)	2,238(3)	C(734)-C(735)	1,38(3)	C(288)-C(289)	1,395(6)
O(201)-C(202)	1,279(5)	O(736)-C(737)	1,45(3)	O(290)-C(291)	1,447(5)
O(201)-Cu(13) <sup>#2</sup>	1,960(3)	C(737)-C(738)	1,55(4)	C(291)-C(292)	1,480(7)
C(202)-O(203)	1,258(5)	O(241)-C(242)	1,276(5)	O(293)-C(294)	1,451(7)
C(202)-C(204)	1,485(5)	C(242)-O(243)	1,252(5)	C(294)-C(295)	1,480(8)
C(204)-C(205)	1,384(6)	C(242)-C(244)	1,498(5)	O(296)-C(297)	1,437(5)
C(204)-C(209)	1,389(5)	C(244)-C(245)	1,385(6)	C(297)-C(298)	1,511(6)
C(205)-C(206)	1,393(6)	C(244)-C(249)	1,390(6)	O(301)-C(302)	1,266(5)
C(206)-O(210)	1,356(5)	C(245)-C(246)	1,400(5)	C(302)-O(303)	1,269(5)
C(206)-C(207)	1,404(6)	C(246)-O(250)	1,368(5)	C(302)-C(304)	1,498(6)
C(207)-O(213)	1,373(5)	C(246)-C(247)	1,390(6)	O(303)-Cu(11) <sup>#2</sup>	1,936(3)
C(207)-C(208)	1,393(6)	C(247)-O(253)	1,377(5)	C(304)-C(305)	1,386(6)
C(208)-O(216)	1,372(5)	C(247)-C(248)	1,403(6)	C(304)-C(309)	1,388(6)
C(208)-C(209)	1,385(6)	C(248)-O(256)	1,364(5)	C(305)-C(306)	1,386(7)
O(210)-C(211)	1,448(5)	C(248)-C(249)	1,396(5)	C(306)-O(810)	1,389(8)
C(211)-C(212)	1,515(6)	O(250)-C(251)	1,439(5)	C(306)-O(310)	1,390(8)
O(213)-C(214)	1,429(6)	C(251)-C(252)	1,500(6)	C(306)-C(307)	1,397(8)
C(214)-C(215)	1,497(8)	O(253)-C(254)	1,454(7)	C(307)-O(313)	1,378(6)
O(216)-C(217)	1,438(6)	C(254)-C(255)	1,508(10)	C(307)-C(308)	1,404(8)
C(217)-C(218)	1,503(6)	O(256)-C(257)	1,432(5)	C(308)-O(316)	1,364(6)
O(221)-C(222)	1,265(5)	C(257)-C(258)	1,498(6)	C(308)-C(309)	1,394(6)

O(310)-C(311)	1,388(15)	C(402)-C(403)	1,514(6)	C(461)-C(462)	1,541(8)
C(311)-C(312)	1,552(12)	C(403)-C(404)	1,555(6)	C(461)-C(466)	1,547(8)
O(810)-C(811)	1,387(15)	C(404)-C(405)	1,525(6)	C(462)-C(463)	1,540(8)
C(811)-C(812)	1,553(12)	C(405)-C(406)	1,531(6)	C(463)-C(464)	1,539(8)
O(313)-C(314)	1,404(12)	C(411)-C(412)	1,539(8)	C(464)-C(465)	1,542(8)
C(314)-C(315)	1,314(18)	C(411)-C(416)	1,543(8)	C(465)-C(466)	1,539(8)
O(316)-C(317)	1,425(8)	C(412)-C(413)	1,539(8)	C(421)-C(423) <sup>#3</sup>	1,47(3)
C(317)-C(318)	1,535(8)	C(413)-C(414)	1,538(8)	C(421)-C(422)	1,540(8)
C(401)-C(402)	1,520(6)	C(414)-C(415)	1,547(8)	C(422)-C(423)	1,536(8)
C(401)-C(406)	1,524(6)	C(415)-C(416)	1,540(8)	C(423)-C(421) <sup>#3</sup>	1,47(3)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:

#1 -x+2,-y,-z+1 #2 -x+1,-y+3,-z+2 #3 -x+2,-y+2,-z+2

**Tabla A.4.** Ángulos de enlace (°).

O(21)-Cu(1)-O(103) <sup>#1</sup>	89,0(5)	O(101)-Cu(3)-O(81)	99,19(12)	C(29)-C(24)-C(22)	120,5(5)
O(21)-Cu(1)-O(83) <sup>#1</sup>	157,9(8)	O(43)-Cu(3)-O(81)	105,12(11)	C(24)-C(25)-C(26)	120
O(103) <sup>#1</sup> -Cu(1)-O(83) <sup>#1</sup>	88,22(13)	O(1) <sup>#1</sup> -Cu(3)-O(81)	93,01(11)	O(30)-C(26)-C(27)	120,1(5)
O(21)-Cu(1)-O(41)	90,5(5)	C(2)-O(1)-Cu(3) <sup>#1</sup>	128,6(3)	O(30)-C(26)-C(25)	119,9(5)
O(103) <sup>#1</sup> -Cu(1)-O(41)	174,90(12)	C(2)-O(1)-Cu(1)	124,0(3)	C(27)-C(26)-C(25)	120
O(83) <sup>#1</sup> -Cu(1)-O(41)	90,35(12)	Cu(3) <sup>#1</sup> -O(1)-Cu(1)	106,39(12)	O(33)-C(27)-C(26)	120,8(5)
O(21)-Cu(1)-O(521)	9,5(10)	O(3)-C(2)-O(1)	121,9(4)	O(33)-C(27)-C(28)	119,2(5)
O(103) <sup>#1</sup> -Cu(1)-O(521)	81,4(8)	O(3)-C(2)-C(4)	116,8(4)	C(26)-C(27)-C(28)	120
O(83) <sup>#1</sup> -Cu(1)-O(521)	150,5(13)	O(1)-C(2)-C(4)	121,3(4)	C(29)-C(28)-C(27)	120
O(41)-Cu(1)-O(521)	97,6(9)	C(2)-O(3)-Cu(2)	130,0(3)	C(29)-C(28)-O(36)	118,4(5)
O(21)-Cu(1)-O(1)	95,9(9)	C(9)-C(4)-C(5)	120,8(4)	C(27)-C(28)-O(36)	121,5(5)
O(103) <sup>#1</sup> -Cu(1)-O(1)	91,75(11)	C(9)-C(4)-C(2)	118,9(4)	C(28)-C(29)-C(24)	120
O(83) <sup>#1</sup> -Cu(1)-O(1)	106,15(12)	C(5)-C(4)-C(2)	120,3(4)	C(26)-O(30)-C(31)	113,5(10)
O(41)-Cu(1)-O(1)	93,35(11)	C(4)-C(5)-C(6)	119,8(4)	O(30)-C(31)-C(32)	107,6(14)
O(521)-Cu(1)-O(1)	101,7(15)	O(10)-C(6)-C(5)	124,3(4)	C(27)-O(33)-C(34)	115,1(8)
O(523)-Cu(2)-O(61)	84,8(9)	O(10)-C(6)-C(7)	115,9(3)	C(35)-C(34)-O(33)	118,9(19)
O(523)-Cu(2)-O(3)	91,4(10)	C(5)-C(6)-C(7)	119,8(4)	C(37)-O(36)-C(28)	120,5(9)
O(61)-Cu(2)-O(3)	156,38(14)	O(13)-C(7)-C(8)	120,4(4)	O(36)-C(37)-C(38)	112,0(8)
O(523)-Cu(2)-O(23)	11,6(8)	O(13)-C(7)-C(6)	119,9(4)	C(522)-O(521)-Cu(1)	125,9(15)
O(61)-Cu(2)-O(23)	84,1(5)	C(8)-C(7)-C(6)	119,7(4)	O(523)-C(522)-O(521)	125,6(12)
O(3)-Cu(2)-O(23)	87,5(5)	O(16)-C(8)-C(9)	125,0(4)	O(523)-C(522)-C(524)	116,2(10)
O(523)-Cu(2)-O(81)	176,8(9)	O(16)-C(8)-C(7)	114,9(4)	O(521)-C(522)-C(524)	117,9(12)
O(61)-Cu(2)-O(81)	93,14(13)	C(9)-C(8)-C(7)	120,1(4)	C(522)-O(523)-Cu(2)	139,0(18)
O(3)-Cu(2)-O(81)	91,44(12)	C(4)-C(9)-C(8)	119,9(4)	C(525)-C(524)-C(529)	120
O(23)-Cu(2)-O(81)	170,5(2)	C(6)-O(10)-C(11)	116,6(3)	C(525)-C(524)-C(522)	119,4(6)
O(523)-Cu(2)-O(41)	84,1(5)	O(10)-C(11)-C(12)	108,1(4)	C(529)-C(524)-C(522)	120,6(6)
O(61)-Cu(2)-O(41)	94,58(13)	C(7)-O(13)-C(14)	114,3(3)	C(524)-C(525)-C(526)	120
O(3)-Cu(2)-O(41)	108,24(11)	O(13)-C(14)-C(15)	107,8(4)	O(530)-C(526)-C(525)	122,9(7)
O(23)-Cu(2)-O(41)	95,7(3)	C(8)-O(16)-C(17)	117,2(3)	O(530)-C(526)-C(527)	116,9(8)
O(81)-Cu(2)-O(41)	93,65(11)	O(16)-C(17)-C(18)	106,7(4)	C(525)-C(526)-C(527)	120
O(63)-Cu(3)-O(101)	85,14(13)	C(22)-O(21)-Cu(1)	143,4(9)	O(533)-C(527)-C(528)	120,1(7)
O(63)-Cu(3)-O(43)	88,78(14)	O(23)-C(22)-O(21)	126,9(7)	O(533)-C(527)-C(526)	119,9(7)
O(101)-Cu(3)-O(43)	155,18(12)	O(23)-C(22)-C(24)	116,1(6)	C(528)-C(527)-C(526)	120
O(63)-Cu(3)-O(1) <sup>#1</sup>	174,20(13)	O(21)-C(22)-C(24)	117,0(6)	C(529)-C(528)-C(527)	120
O(101)-Cu(3)-O(1) <sup>#1</sup>	92,62(12)	C(22)-O(23)-Cu(2)	122,0(7)	C(529)-C(528)-O(536)	118,6(8)
O(43)-Cu(3)-O(1) <sup>#1</sup>	91,06(13)	C(25)-C(24)-C(29)	120	C(527)-C(528)-O(536)	121,4(7)
O(63)-Cu(3)-O(81)	92,63(12)	C(25)-C(24)-C(22)	119,5(5)	C(528)-C(529)-C(524)	120



C(526)-O(530)-C(531)	118,2(10)	C(64)-C(69)-C(68)	118,8(5)	C(87X)-O(93X)-C(94X)	113,9(8)
O(530)-C(531)-C(532)	105,0(17)	C(66)-O(70)-C(71)	117,3(4)	C(95X)-C(94X)-O(93X)	106,6(13)
C(527)-O(533)-C(534)	115,0(13)	O(70)-C(71)-C(72)	108,2(5)	C(88X)-O(96X)-C(97X)	116,8(6)
C(535)-C(534)-O(533)	120(2)	C(67)-O(73)-C(74)	115,2(4)	O(96X)-C(97X)-C(98X)	107,9(7)
C(537)-O(536)-C(528)	117,7(13)	O(73)-C(74)-C(75)	112,5(5)	C(86X)-O(90X)-C(91X)	115,0(13)
O(536)-C(537)-C(538)	113,3(12)	C(68)-O(76)-C(77)	118,0(4)	O(90X)-C(91X)-C(92X)	114,4(17)
C(42)-O(41)-Cu(1)	129,8(3)	O(76)-C(77)-C(78)	107,6(5)	C(102)-O(101)-Cu(3)	138,1(3)
C(42)-O(41)-Cu(2)	122,9(3)	C(82)-O(81)-Cu(2)	129,0(3)	O(103)-C(102)-O(101)	127,2(4)
Cu(1)-O(41)-Cu(2)	106,23(12)	C(82)-O(81)-Cu(3)	122,4(3)	O(103)-C(102)-C(104)	115,8(4)
O(43)-C(42)-O(41)	122,9(4)	Cu(2)-O(81)-Cu(3)	106,96(13)	O(101)-C(102)-C(104)	117,1(4)
O(43)-C(42)-C(44)	116,5(4)	O(83)-C(82)-O(81)	122,9(4)	C(102)-O(103)-Cu(1) <sup>#1</sup>	127,7(3)
O(41)-C(42)-C(44)	120,6(4)	O(83)-C(82)-C(84X)	124,0(5)	C(109)-C(104)-C(105)	120,2(4)
C(42)-O(43)-Cu(3)	132,4(3)	O(81)-C(82)-C(84X)	113,0(5)	C(109)-C(104)-C(102)	119,8(4)
C(49)-C(44)-C(45)	120,2(4)	O(83)-C(82)-C(84)	110,1(5)	C(105)-C(104)-C(102)	119,9(4)
C(49)-C(44)-C(42)	118,9(4)	O(81)-C(82)-C(84)	127,1(5)	C(106)-C(105)-C(104)	119,8(4)
C(45)-C(44)-C(42)	120,8(4)	C(84X)-C(82)-C(84)	14,5(4)	C(107)-C(106)-C(105)	120,5(4)
C(44)-C(45)-C(46)	119,7(4)	C(82)-O(83)-Cu(1) <sup>#1</sup>	131,2(3)	C(107)-C(106)-O(110)	122,1(4)
O(50)-C(46)-C(47)	115,8(4)	C(85)-C(84)-C(89)	120	C(105)-C(106)-O(110)	117,4(4)
O(50)-C(46)-C(45)	124,1(4)	C(85)-C(84)-C(82)	115,7(4)	O(113)-C(107)-C(106)	118,2(5)
C(47)-C(46)-C(45)	120,0(4)	C(89)-C(84)-C(82)	123,9(4)	O(113)-C(107)-C(108)	122,6(5)
O(53)-C(47)-C(48)	120,0(4)	C(86)-C(85)-C(84)	120	C(106)-C(107)-C(108)	119,2(4)
O(53)-C(47)-C(46)	120,5(4)	O(90)-C(86)-C(85)	124,0(4)	O(116)-C(108)-C(109)	124,0(5)
C(48)-C(47)-C(46)	119,3(4)	O(90)-C(86)-C(87)	116,0(4)	O(116)-C(108)-C(107)	115,3(5)
O(56)-C(48)-C(49)	124,9(4)	C(85)-C(86)-C(87)	120	C(109)-C(108)-C(107)	120,7(5)
O(56)-C(48)-C(47)	114,1(4)	O(93)-C(87)-C(88)	120,5(5)	C(108)-C(109)-C(104)	119,6(5)
C(49)-C(48)-C(47)	121,0(4)	O(93)-C(87)-C(86)	119,5(5)	C(106)-O(110)-C(111)	115,0(4)
C(48)-C(49)-C(44)	119,7(4)	C(88)-C(87)-C(86)	120	O(110)-C(111)-C(112)	108,0(5)
C(46)-O(50)-C(51)	117,2(4)	O(96)-C(88)-C(87)	115,0(4)	C(107)-O(113)-C(114)	115,9(4)
O(50)-C(51)-C(52)	106,9(5)	O(96)-C(88)-C(89)	125,0(4)	C(115)-C(114)-O(113)	109,5(5)
C(47)-O(53)-C(54)	114,8(4)	C(87)-C(88)-C(89)	120	C(108)-O(116)-C(117)	116,7(5)
O(53)-C(54)-C(55)	107,2(6)	C(88)-C(89)-C(84)	120	O(116)-C(117)-C(118)	107,5(7)
C(48)-O(56)-C(57)	117,4(4)	C(87)-O(93)-C(94)	112,8(7)	O(303) <sup>2-</sup> -Cu(11)- O(283) <sup>#2</sup>	89,69(11)
O(56)-C(57)-C(58)	105,7(4)	C(95)-C(94)-O(93)	107,1(12)	O(303) <sup>#2</sup> -Cu(11)-O(221)	85,77(11)
C(62)-O(61)-Cu(2)	140,4(3)	C(88)-O(96)-C(97)	117,2(5)	O(283) <sup>#2</sup> -Cu(11)-O(221)	154,95(11)
O(61)-C(62)-O(63)	126,0(4)	O(96)-C(97)-C(98)	107,4(7)	O(303) <sup>#2</sup> -Cu(11)-O(241)	176,81(11)
O(61)-C(62)-C(64)	115,7(4)	C(86)-O(90)-C(91)	121,0(8)	O(283) <sup>#2</sup> -Cu(11)-O(241)	89,90(11)
O(63)-C(62)-C(64)	118,3(4)	O(90)-C(91)-C(92)	114,3(15)	O(221)-Cu(11)-O(241)	93,28(11)
C(62)-O(63)-Cu(3)	125,8(3)	C(85X)-C(84X)-C(89X)	120	O(303) <sup>#2</sup> -Cu(11)-O(201)	91,98(10)
C(65)-C(64)-C(69)	121,8(4)	C(85X)-C(84X)-C(82)	126,6(5)	O(283) <sup>#2</sup> -Cu(11)-O(201)	104,52(10)
C(65)-C(64)-C(62)	118,9(4)	C(89X)-C(84X)-C(82)	113,4(5)	O(221)-Cu(11)-O(201)	100,25(10)
C(69)-C(64)-C(62)	119,3(5)	C(84X)-C(85X)-C(86X)	120	O(241)-Cu(11)-O(201)	91,19(10)
C(64)-C(65)-C(66)	120,1(5)	O(90X)-C(86X)-C(87X)	116,5(5)	O(223)-Cu(12)-O(203)	89,06(12)
O(70)-C(66)-C(67)	116,5(4)	O(90X)-C(86X)-C(85X)	123,5(5)	O(223)-Cu(12)-O(261)	84,07(12)
O(70)-C(66)-C(65)	124,9(5)	C(87X)-C(86X)-C(85X)	120	O(203)-Cu(12)-O(261)	151,58(11)
C(67)-C(66)-C(65)	118,7(5)	O(93X)-C(87X)-C(88X)	120,0(5)	O(223)-Cu(12)-O(281)	177,21(11)
O(73)-C(67)-C(66)	118,6(5)	O(93X)-C(87X)-C(86X)	120,0(5)	O(203)-Cu(12)-O(281)	91,57(11)
O(73)-C(67)-C(68)	120,2(5)	C(88X)-C(87X)-C(86X)	120	O(261)-Cu(12)-O(281)	94,11(11)
C(66)-C(67)-C(68)	121,1(4)	O(96X)-C(88X)-C(87X)	115,0(4)	O(223)-Cu(12)-O(241)	89,12(10)
O(76)-C(68)-C(69)	124,0(5)	O(96X)-C(88X)-C(89X)	124,9(4)	O(203)-Cu(12)-O(241)	107,14(10)
O(76)-C(68)-C(67)	116,7(4)	C(87X)-C(88X)-C(89X)	120	O(261)-Cu(12)-O(241)	100,31(10)
C(69)-C(68)-C(67)	119,4(5)	C(88X)-C(89X)-C(84X)	120		

O(281)-Cu(12)-O(241)	93,28(10)	C(227)-C(226)-O(230)	119,1(6)	C(246)-C(247)-C(248)	120,1(3)
O(263)-Cu(13)-O(243)	89,20(11)	C(225)-C(226)-O(230)	120,9(6)	O(256)-C(248)-C(249)	124,2(4)
O(263)-Cu(13)-O(301)	84,44(11)	C(226)-C(227)-C(228)	120	O(256)-C(248)-C(247)	115,9(3)
O(243)-Cu(13)-O(301)	157,97(12)	C(226)-C(227)-O(233)	119,2(6)	C(249)-C(248)-C(247)	120,0(4)
O(263)-Cu(13)-O(201) <sup>#2</sup>	172,91(12)	C(228)-C(227)-O(233)	119,7(7)	C(244)-C(249)-C(248)	119,2(4)
O(243)-Cu(13)-O(201) <sup>#2</sup>	90,78(11)	C(229)-C(228)-C(227)	120	C(246)-O(250)-C(251)	117,9(3)
O(301)-Cu(13)-O(201) <sup>#2</sup>	92,98(11)	C(229)-C(228)-O(236)	122,4(6)	O(250)-C(251)-C(252)	107,6(3)
O(263)-Cu(13)-O(281)	93,85(11)	C(227)-C(228)-O(236)	116,6(7)	C(247)-O(253)-C(254)	113,4(4)
O(243)-Cu(13)-O(281)	106,68(10)	C(228)-C(229)-C(224)	120	O(253)-C(254)-C(255)	113,2(5)
O(301)-Cu(13)-O(281)	94,81(10)	C(226)-O(230)-C(231)	116,9(10)	C(248)-O(256)-C(257)	117,2(3)
O(201) <sup>#2</sup> -Cu(13)-O(281)	92,96(10)	O(230)-C(231)-C(232)	110,5(9)	O(256)-C(257)-C(258)	108,4(3)
C(202)-O(201)-Cu(13) <sup>#2</sup>	126,6(2)	C(227)-O(233)-C(234)	107,4(11)	C(262)-O(261)-Cu(12)	136,7(3)
C(202)-O(201)-Cu(11)	123,9(2)	C(235)-C(234)-O(233)	107,3(18)	O(263)-C(262)-O(261)	126,6(4)
Cu(13) <sup>#2</sup> -O(201)-Cu(11)	107,71(11)	C(228)-O(236)-C(237)	114(3)	O(263)-C(262)-C(264)	116,3(4)
O(203)-C(202)-O(201)	121,9(3)	O(236)-C(237)-C(238)	105(4)	O(261)-C(262)-C(264)	117,1(4)
O(203)-C(202)-C(204)	117,5(3)	C(725)-C(724)-C(729)	120	C(262)-O(263)-Cu(13)	129,4(3)
O(201)-C(202)-C(204)	120,7(3)	C(725)-C(724)-C(222)	121,7(12)	C(265)-C(264)-C(269)	120,5(4)
C(202)-O(203)-Cu(12)	128,4(2)	C(729)-C(724)-C(222)	118,3(12)	C(265)-C(264)-C(262)	120,8(4)
C(205)-C(204)-C(209)	121,4(4)	C(726)-C(725)-C(724)	120	C(269)-C(264)-C(262)	118,6(4)
C(205)-C(204)-C(202)	120,3(3)	O(730)-C(726)-C(725)	122,7(7)	C(264)-C(265)-C(266)	120,9(5)
C(209)-C(204)-C(202)	118,3(4)	O(730)-C(726)-C(727)	117,0(7)	O(270)-C(266)-C(267)	125,0(4)
C(204)-C(205)-C(206)	119,8(4)	C(725)-C(726)-C(727)	120	O(270)-C(266)-C(265)	115,6(5)
O(210)-C(206)-C(205)	124,5(4)	C(728)-C(727)-C(726)	120	C(267)-C(266)-C(265)	119,2(5)
O(210)-C(206)-C(207)	116,5(4)	C(728)-C(727)-O(733)	119,8(8)	O(273)-C(267)-C(266)	120,8(5)
C(205)-C(206)-C(207)	119,1(4)	C(726)-C(727)-O(733)	119,4(8)	O(273)-C(267)-C(268)	119,9(5)
O(213)-C(207)-C(208)	120,2(4)	C(727)-C(728)-C(729)	120	C(266)-C(267)-C(268)	119,3(4)
O(213)-C(207)-C(206)	119,5(4)	C(727)-C(728)-O(736)	114,9(8)	O(276)-C(268)-C(269)	123,4(5)
C(208)-C(207)-C(206)	120,2(4)	C(729)-C(728)-O(736)	123,8(9)	O(276)-C(268)-C(267)	115,7(4)
O(216)-C(208)-C(209)	124,5(4)	C(728)-C(729)-C(724)	120	C(269)-C(268)-C(267)	120,9(5)
O(216)-C(208)-C(207)	115,0(4)	C(726)-O(730)-C(731)	119,1(8)	C(268)-C(269)-C(264)	119,0(4)
C(209)-C(208)-C(207)	120,5(4)	O(730)-C(731)-C(732)	107,5(10)	C(266)-O(270)-C(271)	123,6(6)
C(208)-C(209)-C(204)	118,9(4)	C(727)-O(733)-C(734)	107,7(12)	O(270)-C(271)-C(272)	114,4(7)
C(206)-O(210)-C(211)	116,9(3)	C(735)-C(734)-O(733)	107,2(18)	C(267)-O(273)-C(274)	116,6(4)
O(210)-C(211)-C(212)	107,0(4)	C(728)-O(736)-C(737)	114(3)	O(273)-C(274)-C(275)	107,4(6)
C(207)-O(213)-C(214)	113,7(4)	O(736)-C(737)-C(738)	104(3)	C(268)-O(276)-C(277)	117,5(4)
O(213)-C(214)-C(215)	109,6(5)	C(242)-O(241)-Cu(11)	128,4(2)	O(276)-C(277)-C(278)	107,9(5)
C(208)-O(216)-C(217)	116,2(3)	C(242)-O(241)-Cu(12)	124,3(2)	C(282)-O(281)-Cu(12)	130,1(3)
O(216)-C(217)-C(218)	107,4(4)	Cu(11)-O(241)-Cu(12)	106,67(11)	C(282)-O(281)-Cu(13)	121,1(2)
C(222)-O(221)-Cu(11)	135,1(3)	O(243)-C(242)-O(241)	123,0(3)	Cu(12)-O(281)-Cu(13)	106,02(10)
O(223)-C(222)-O(221)	126,5(4)	O(243)-C(242)-C(244)	116,6(3)	O(283)-C(282)-O(281)	122,8(3)
O(223)-C(222)-C(224)	116,6(8)	O(241)-C(242)-C(244)	120,3(4)	O(283)-C(282)-C(284)	116,9(3)
O(221)-C(222)-C(224)	116,9(8)	C(242)-O(243)-Cu(13)	130,9(2)	O(281)-C(282)-C(284)	120,3(3)
O(223)-C(222)-C(724)	114,5(9)	C(245)-C(244)-C(249)	121,2(3)	C(282)-O(283)-Cu(11) <sup>#2</sup>	132,0(2)
O(221)-C(222)-C(724)	119,0(9)	C(245)-C(244)-C(242)	120,3(4)	C(285)-C(284)-C(289)	121,1(4)
C(224)-C(222)-C(724)	3(3)	C(249)-C(244)-C(242)	118,3(4)	C(285)-C(284)-C(282)	120,6(3)
C(222)-O(223)-Cu(12)	130,5(3)	C(244)-C(245)-C(246)	119,7(4)	C(289)-C(284)-C(282)	118,2(3)
C(225)-C(224)-C(229)	120	O(250)-C(246)-C(247)	116,6(3)	C(286)-C(285)-C(284)	119,7(4)
C(225)-C(224)-C(222)	122,3(10)	O(250)-C(246)-C(245)	123,7(4)	O(290)-C(286)-C(285)	123,4(4)
C(229)-C(224)-C(222)	117,7(10)	C(247)-C(246)-C(245)	119,7(4)	O(290)-C(286)-C(287)	116,1(4)
C(224)-C(225)-C(226)	120	O(253)-C(247)-C(246)	121,3(4)	C(285)-C(286)-C(287)	120,6(4)
C(227)-C(226)-C(225)	120	O(253)-C(247)-C(248)	118,6(4)	O(293)-C(287)-C(286)	119,6(4)

O(293)-C(287)-C(288)	121,0(4)
C(286)-C(287)-C(288)	119,4(4)
O(296)-C(288)-C(289)	123,8(4)
O(296)-C(288)-C(287)	115,3(3)
C(289)-C(288)-C(287)	120,8(4)
C(288)-C(289)-C(284)	118,5(4)
C(286)-O(290)-C(291)	117,2(3)
O(290)-C(291)-C(292)	108,8(4)
C(287)-O(293)-C(294)	114,7(4)
O(293)-C(294)-C(295)	114,9(4)
C(288)-O(296)-C(297)	117,1(3)
O(296)-C(297)-C(298)	107,4(3)
C(302)-O(301)-Cu(13)	138,7(3)
O(301)-C(302)-O(303)	126,2(4)
O(301)-C(302)-C(304)	116,5(4)
O(303)-C(302)-C(304)	117,3(3)
C(302)-O(303)-Cu(11) <sup>#2</sup>	124,9(3)
C(305)-C(304)-C(309)	120,5(4)
C(305)-C(304)-C(302)	119,6(4)
C(309)-C(304)-C(302)	119,9(4)
C(306)-C(305)-C(304)	120,0(4)

C(305)-C(306)-O(810)	129,1(11)
C(305)-C(306)-O(310)	110,7(8)
O(810)-C(306)-O(310)	18,8(13)
C(305)-C(306)-C(307)	120,7(5)
O(810)-C(306)-C(307)	109,9(10)
O(310)-C(306)-C(307)	128,5(8)
O(313)-C(307)-C(306)	121,6(5)
O(313)-C(307)-C(308)	119,4(5)
C(306)-C(307)-C(308)	118,7(4)
O(316)-C(308)-C(309)	124,1(5)
O(316)-C(308)-C(307)	115,4(4)
C(309)-C(308)-C(307)	120,5(5)
C(304)-C(309)-C(308)	119,6(4)
C(311)-O(310)-C(306)	124,0(14)
O(310)-C(311)-C(312)	114,1(10)
C(811)-O(810)-C(306)	105,4(11)
O(810)-C(811)-C(812)	98,7(15)
C(307)-O(313)-C(314)	118,5(7)
C(315)-C(314)-O(313)	120,6(19)
C(308)-O(316)-C(317)	116,6(4)
O(316)-C(317)-C(318)	106,2(6)

C(402)-C(401)-C(406)	110,5(5)
C(403)-C(402)-C(401)	113,0(5)
C(402)-C(403)-C(404)	111,6(5)
C(405)-C(404)-C(403)	109,8(5)
C(404)-C(405)-C(406)	112,3(4)
C(401)-C(406)-C(405)	112,2(5)
C(412)-C(411)-C(416)	111,3(10)
C(411)-C(412)-C(413)	110,9(10)
C(414)-C(413)-C(412)	110,6(10)
C(413)-C(414)-C(415)	111,3(10)
C(416)-C(415)-C(414)	109,9(10)
C(415)-C(416)-C(411)	111,2(10)
C(462)-C(461)-C(466)	110,2(10)
C(463)-C(462)-C(461)	111,5(10)
C(464)-C(463)-C(462)	110,5(10)
C(463)-C(464)-C(465)	112,8(10)
C(466)-C(465)-C(464)	111,1(10)
C(465)-C(466)-C(461)	109,9(10)
C(423)#3-C(421)-C(422)	118,2(19)
C(423)-C(422)-C(421)	114,9(11)
C(421)#3-C(423)-C(422)	114,7(19)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:

#1 -x+2,-y,-z+1    #2 -x+1,-y+3,-z+2    #3 -x+2,-y+2,-z+2

## Anexo B

### Estructura cristalina de $\text{Ru}_2((\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2)_4\text{Cl}$

Los datos obtenidos de la difracción del monocristal, resolución y refinamiento de la estructura se encuentran en la tabla B.1. La colección de datos se realizó a 293 K en un difractómetro Bruker-Smart CCD equipado con una fuente de rayos X de Mo ( $\text{Mo K}\alpha$ ,  $\lambda=0,71073 \text{ \AA}$ ).

**Tabla B.1.** Datos del cristal, métodos de resolución de la estructura y refinamiento para el compuesto  $\text{Ru}_2((\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2)_4\text{Cl}$ .

Temperatura de colección de datos	293 (2) K	
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, $P\bar{1}$	
Dimensiones de la celda unidad	a= 12,7209(17) Å b= 14,6283(19) Å c= 16,413(2) Å	$\alpha = 90,340(2)^\circ$ $\beta = 90,874(3)^\circ$ $\gamma = 100,198(2)^\circ$
Volumen, Z	3005,5(7) Å <sup>3</sup> , 2	
Densidad calculada	1,391 g/cm <sup>3</sup>	
Coefficiente de absorción ( $\mu$ )	0,616 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1299	
Tamaño, forma y color del cristal	0,38 x 0,12 x 0,10 mm	Agujas anaranjadas
Rango para colección en $\theta$	1,63° a 25,00°	
Rango de índices	-15 ≤ h ≤ 14; -17 ≤ k ≤ 17; -18 ≤ l ≤ 19	
Reflexiones colectadas e independientes	15732	10326 [R(int)=0,074]
Reducción y corrección de datos <sup>a</sup>	SMART (Bruker, 2001), SAINT (Bruker, 2002)	
Resolución de la estructura <sup>b</sup>	SHELXS97 (Sheldrick, 2008)	
Programa de refinamiento	SHELXL97 (Sheldrick, 2008)	
Método de refinamiento	Cuadrados mínimos sobre toda la matriz en F <sup>2</sup>	
Factores de acuerdo, w	w=[ $\sigma^2(F_o^2) + (0,12P)^2 + 3,3P$ ] <sup>-1</sup> ; P=[F <sub>o</sub> <sup>2</sup> +2F <sub>c</sub> <sup>2</sup> ]/3	
Datos, restricciones, parámetros	10325/232/686	
Calidad del ajuste en F <sup>2</sup>	1,041	
Índices finales R [I>2σ(I)] <sup>c</sup>	R <sub>1</sub> =0,0647, wR <sub>2</sub> =0,1398	
Índices de todos los datos	R <sub>1</sub> =0,0907, wR <sub>2</sub> =0,1524	

<sup>a</sup> Corrección: Lorentz, polarización y absorción. Factores de transmisión máx. y mín. 0,93 y 0,86.

<sup>b</sup> Estructura resuelta por el método de Patterson y Fourier.

<sup>c</sup> Los índices R se definen como:  $R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ ,  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$ .

**Tabla B.2.** Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalente ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U_{eq}$  se define como un tercio de la traza del tensor ortogonalizado  $U_{ij}$ .

<b>Ru1</b>	5764,5(4)	4732,3(3)	4850,4(3)	36,4(2)	<b>H13B</b>	201	1901	8530	198
<b>Ru2</b>	9143,4(3)	4775,6(3)	4769,0(3)	33,7(1)	<b>H13C</b>	40	994	7995	198
<b>Cl</b>	7296,7(13)	4046,9(12)	4290,6(11)	58,7(5)	<b>C1B</b>	4001(4)	4081(4)	3771(3)	41(1)
<b>O1A</b>	3813(3)	4165(3)	5881(2)	44(1)	<b>C2B</b>	3466(5)	3524(4)	3076(3)	42(1)
<b>O2A</b>	5321(3)	3657(3)	5612(2)	45(1)	<b>C3B</b>	2406(5)	3510(4)	2875(4)	47(2)
<b>O3A</b>	5313(4)	1097(4)	7697(4)	90(2)	<b>H3BA</b>	2012	3881	3161	56
<b>O4A</b>	3412(4)	842(4)	8333(3)	83(2)	<b>C4B</b>	1932(5)	2943(5)	2248(4)	55(2)
<b>O5A</b>	1947(5)	1804(5)	7853(4)	101(2)	<b>C5B</b>	2502(6)	2375(5)	1828(4)	61(2)
<b>O1B</b>	4956(3)	4019(3)	3911(2)	47(1)	<b>C6B</b>	3580(6)	2416(5)	2010(4)	64(2)
<b>O2B</b>	3474(3)	4553(3)	4191(2)	41(1)	<b>C7B</b>	4057(6)	2986(5)	2630(4)	64(2)
<b>O3B</b>	897(4)	2854(3)	2012(3)	72(1)	<b>H7BA</b>	4778	3013	2752	77
<b>O4B</b>	2052(4)	1824(4)	1200(3)	80(2)	<b>C8B</b>	314(6)	3530(5)	2254(5)	71(2)
<b>O5B</b>	4101(5)	1852(4)	1561(4)	102(2)	<b>H8BA</b>	696	4141	2112	85
<b>O1C</b>	8731(3)	4343(3)	5904(2)	45(1)	<b>H8BB</b>	230	3512	2841	85
<b>O2C</b>	10403(3)	4752(3)	6352(2)	44(1)	<b>C9B</b>	-742(6)	3365(6)	1851(6)	101(3)
<b>O3C</b>	10169(5)	3796(4)	9327(3)	92(2)	<b>H9BA</b>	-1138	3831	2023	152
<b>O4C</b>	8133(5)	3583(5)	9656(3)	107(2)	<b>H9BB</b>	-1121	2762	1996	152
<b>O5C</b>	6638(5)	3686(5)	8461(4)	114(2)	<b>H9BC</b>	-657	3395	1271	152
<b>O1D</b>	11184(3)	3954(3)	4948(2)	45(1)	<b>C10B</b>	1252(7)	1055(5)	1415(5)	92(3)
<b>O2D</b>	9520(3)	3529(2)	4480(2)	44(1)	<b>H10C</b>	1581	0521	1535	111
<b>O3D</b>	9391(5)	344(4)	3273(4)	98(2)	<b>H10D</b>	887	1209	1899	111
<b>O4D</b>	11243(5)	-130(3)	3672(3)	81(2)	<b>C11B</b>	508(12)	841(11)	0761(8)	228(9)
<b>O5D</b>	12747(5)	1019(4)	4441(4)	94(2)	<b>H11D</b>	-27	321	903	342
<b>C1A</b>	4449(5)	3598(4)	5983(3)	42(1)	<b>H11E</b>	873	690	284	342
<b>C2A</b>	4169(5)	2858(4)	6590(4)	49(2)	<b>H11F</b>	175	1369	651	342
<b>C3A</b>	4916(6)	2333(4)	6823(4)	57(2)	<b>C12B</b>	5218(8)	1932(10)	1715(10)	198(8)
<b>H3AA</b>	5589	2426	6591	68	<b>H12C</b>	5580	2527	1519	238
<b>C4A</b>	4642(6)	1659(5)	7413(5)	65(2)	<b>H12D</b>	5344	1917	2299	238
<b>C5A</b>	3654(6)	1518(5)	7767(4)	63(2)	<b>C13B</b>	5656(16)	1222(13)	1342(14)	373(19)
<b>C6A</b>	2900(6)	2025(5)	7495(5)	67(2)	<b>H13D</b>	6405	1304	1472	56
<b>C7A</b>	3150(5)	2705(5)	6916(4)	56(2)	<b>H13E</b>	5557	1247	762	56
<b>H7AA</b>	2646	3056	6747	67	<b>H13F</b>	5306	631	1537	56
<b>C8A</b>	6311(7)	1150(7)	7343(7)	115(4)	<b>C1C</b>	9432(4)	4417(4)	6469(3)	37(1)
<b>H8AA</b>	6737	1761	7435	138	<b>C2C</b>	9083(5)	4144(4)	7296(4)	48(2)
<b>H8AB</b>	6229	1041	6760	138	<b>C3C</b>	9828(6)	4100(4)	7900(4)	57(2)
<b>C9A</b>	6842(8)	432(9)	7723(8)	164(6)	<b>H3CA</b>	10552	4217	7784	68
<b>H9AA</b>	7534	455	7491	246	<b>C4C</b>	9493(6)	3877(5)	8686(4)	62(2)
<b>H9AB</b>	6417	-170	7625	246	<b>C5C</b>	8437(7)	3737(5)	8861(4)	72(2)
<b>H9AC</b>	6919	546	8300	246	<b>C6C</b>	7678(6)	3805(6)	8248(5)	71(2)
<b>C10A</b>	3529(12)	1209(8)	9159(5)	170(6)	<b>C7C</b>	7998(6)	3979(5)	7460(4)	61(2)
<b>H10A</b>	4251	1544	9247	204	<b>H7CA</b>	7496	3985	7043	73
<b>H10B</b>	3042	1642	9237	204	<b>C8C</b>	11267(8)	4075(8)	9254(5)	112(3)
<b>C11A</b>	3313(18)	492(12)	9723(9)	286(11)	<b>H8CA</b>	11425	4726	9108	134
<b>H11A</b>	3396	746	10265	43	<b>H8CB</b>	11525	3719	8824	134
<b>H11B</b>	3800	68	9649	43	<b>C9C</b>	11814(9)	3934(8)	10025(6)	134(4)
<b>H11C</b>	2593	168	9642	43	<b>H9CA</b>	12570	4129	9967	200
<b>C12A</b>	1051(7)	2053(7)	7501(6)	105(3)	<b>H9CB</b>	11665	3288	10164	200
<b>H12A</b>	961	1818	6946	126	<b>H9CC</b>	11564	4293	10448	200
<b>H12B</b>	1127	2724	7488	126	<b>C10C</b>	7557(13)	2732(10)	9853(8)	205(9)
<b>C13A</b>	111(7)	1658(7)	7984(8)	132(4)	<b>H10E</b>	6883	2646	9553	246
<b>H13A</b>	-520	1824	7741	198	<b>H10F</b>	7394	2742	10429	246

<b>C11C</b>	8044(18)	1954(12)	9702(14)	295(15)	<b>H8DA</b>	8239	214	2445	131
<b>H11G</b>	7568	1398	9852	442	<b>H8DB</b>	8593	1235	2770	131
<b>H11H</b>	8694	2009	10017	442	<b>C9D</b>	7569(9)	450(8)	3498(7)	143(5)
<b>H11I</b>	8201	1926	9133	442	<b>H9DA</b>	6949	623	3244	215
<b>C12C</b>	6016(8)	4310(9)	8202(8)	135(4)	<b>H9DB</b>	7765	827	3976	215
<b>H12E</b>	5846	4202	7628	162	<b>H9DC</b>	7412	-192	3650	215
<b>H12F</b>	6422	4934	8263	162	<b>C10D</b>	11018(8)	-820(5)	4269(6)	104(3)
<b>C13C</b>	5044(10)	4245(11)	8642(9)	193(7)	<b>H10G</b>	10250	-1000	4312	125
<b>H13G</b>	4639	4689	8433	289	<b>H10H</b>	11295	-564	4791	125
<b>H13H</b>	5206	4371	9209	289	<b>C11D</b>	11473(10)	-1637(6)	4092(7)	140(5)
<b>H13I</b>	4634	3631	8579	289	<b>H11J</b>	11296	-2083	4517	209
<b>C1D</b>	10456(4)	3379(4)	4609(3)	39(1)	<b>H11K</b>	12235	-1466	4060	209
<b>C2D</b>	10674(5)	2445(4)	4380(4)	47(2)	<b>H11L</b>	11190	-1903	3581	209
<b>C3D</b>	9897(6)	1847(4)	3935(4)	59(2)	<b>C12D</b>	13626(7)	1611(6)	4704(7)	105(3)
<b>H3DA</b>	9250	2024	3798	70	<b>H12G</b>	13520	1812	5256	126
<b>C4D</b>	10097(7)	986(5)	3698(4)	66(2)	<b>H12H</b>	13739	2156	4360	126
<b>C5D</b>	11056(7)	725(5)	3899(5)	68(2)	<b>C13D</b>	14573(8)	1162(8)	4684(8)	145(5)
<b>C6D</b>	11821(6)	1332(5)	4316(5)	61(2)	<b>H13J</b>	15189	1594	4869	218
<b>C7D</b>	11644(5)	2200(4)	4567(4)	53(2)	<b>H13K</b>	14681	968	4136	218
<b>H7DA</b>	12168	2604	4854	64	<b>H13L</b>	14466	630	5033	218
<b>C8D</b>	8447(8)	588(7)	2931(6)	109(3)	<b>O1W</b>	1276(2)	5030(20)	7509(13)	240(20)

Tabla B.3. Distancias de enlace (Å).

<b>Ru1</b>	<b>O1A</b>	2,017(4)	<b>O1C</b>	<b>C1C</b>	1,267(6)	<b>C9A</b>	<b>H9AA</b>	0,96
<b>Ru1</b>	<b>O1B</b>	2,019(4)	<b>O2C</b>	<b>C1C</b>	1,264(6)	<b>C9A</b>	<b>H9AB</b>	0,96
<b>Ru1</b>	<b>O2B</b>	2,020(4)	<b>O2C</b>	<b>Ru2</b>	2,025(4)	<b>C9A</b>	<b>H9AC</b>	0,96
<b>Ru1</b>	<b>O2A</b>	2,021(4)	<b>O3C</b>	<b>C4C</b>	1,367(7)	<b>C10A</b>	<b>C11A</b>	1,396(12)
<b>Ru1</b>	<b>Ru1</b>	2,2807(9)	<b>O3C</b>	<b>C8C</b>	1,392(9)	<b>C10A</b>	<b>H10A</b>	0,97
<b>Ru1</b>	<b>Cl</b>	2,5266(16)	<b>O4C</b>	<b>C10C</b>	1,371(11)	<b>C10A</b>	<b>H10B</b>	0,97
<b>Ru2</b>	<b>O1C</b>	2,018(4)	<b>O4C</b>	<b>C5C</b>	1,375(7)	<b>C11A</b>	<b>H11A</b>	0,96
<b>Ru2</b>	<b>O2D</b>	2,022(3)	<b>O5C</b>	<b>C6C</b>	1,355(8)	<b>C11A</b>	<b>H11B</b>	0,96
<b>Ru2</b>	<b>O2C</b>	2,025(4)	<b>O5C</b>	<b>C12C</b>	1,374(10)	<b>C11A</b>	<b>H11C</b>	0,96
<b>Ru2</b>	<b>O1D</b>	2,028(4)	<b>O1D</b>	<b>C1D</b>	1,255(6)	<b>C12A</b>	<b>C13A</b>	1,477(9)
<b>Ru2</b>	<b>Ru2</b>	2,2788(9)	<b>O1D</b>	<b>Ru2</b>	2,028(4)	<b>C12A</b>	<b>H12A</b>	0,97
<b>Ru2</b>	<b>Cl</b>	2,5137(17)	<b>O2D</b>	<b>C1D</b>	1,264(6)	<b>C12A</b>	<b>H12B</b>	0,97
<b>O1A</b>	<b>C1A</b>	1,267(6)	<b>O3D</b>	<b>C4D</b>	1,361(8)	<b>C13A</b>	<b>H13A</b>	0,96
<b>O1A</b>	<b>Ru1</b>	2,017(4)	<b>O3D</b>	<b>C8D</b>	1,421(9)	<b>C13A</b>	<b>H13B</b>	0,96
<b>O2A</b>	<b>C1A</b>	1,265(6)	<b>O4D</b>	<b>C5D</b>	1,365(7)	<b>C13A</b>	<b>H13C</b>	0,96
<b>O3A</b>	<b>C4A</b>	1,364(7)	<b>O4D</b>	<b>C10D</b>	1,407(8)	<b>C1B</b>	<b>C2B</b>	1,482(7)
<b>O3A</b>	<b>C8A</b>	1,395(8)	<b>O5D</b>	<b>C6D</b>	1,350(7)	<b>C2B</b>	<b>C3B</b>	1,380(8)
<b>O4A</b>	<b>C5A</b>	1,359(7)	<b>O5D</b>	<b>C12D</b>	1,350(9)	<b>C2B</b>	<b>C7B</b>	1,393(9)
<b>O4A</b>	<b>C10A</b>	1,451(10)	<b>C1A</b>	<b>C2A</b>	1,475(7)	<b>C3B</b>	<b>C4B</b>	1,380(8)
<b>O5A</b>	<b>C6A</b>	1,343(7)	<b>C2A</b>	<b>C3A</b>	1,375(9)	<b>C3B</b>	<b>H3BA</b>	0,93
<b>O5A</b>	<b>C12A</b>	1,376(9)	<b>C2A</b>	<b>C7A</b>	1,392(8)	<b>C4B</b>	<b>C5B</b>	1,384(9)
<b>O1B</b>	<b>C1B</b>	1,252(6)	<b>C3A</b>	<b>C4A</b>	1,390(9)	<b>C5B</b>	<b>C6B</b>	1,390(10)
<b>O2B</b>	<b>C1B</b>	1,255(6)	<b>C3A</b>	<b>H3AA</b>	0,93	<b>C6B</b>	<b>C7B</b>	1,374(9)
<b>O2B</b>	<b>Ru1</b>	2,020(4)	<b>C4A</b>	<b>C5A</b>	1,375(10)	<b>C7B</b>	<b>H7BA</b>	0,93
<b>O3B</b>	<b>C4B</b>	1,351(7)	<b>C5A</b>	<b>C6A</b>	1,383(10)	<b>C8B</b>	<b>C9B</b>	1,468(8)
<b>O3B</b>	<b>C8B</b>	1,397(7)	<b>C6A</b>	<b>C7A</b>	1,380(9)	<b>C8B</b>	<b>H8BA</b>	0,97
<b>O4B</b>	<b>C5B</b>	1,360(7)	<b>C7A</b>	<b>H7AA</b>	0,93	<b>C8B</b>	<b>H8BB</b>	0,97
<b>O4B</b>	<b>C10B</b>	1,427(8)	<b>C8A</b>	<b>C9A</b>	1,481(9)	<b>C9B</b>	<b>H9BA</b>	0,96
<b>O5B</b>	<b>C6B</b>	1,365(7)	<b>C8A</b>	<b>H8AA</b>	0,97	<b>C9B</b>	<b>H9BB</b>	0,96
<b>O5B</b>	<b>C12B</b>	1,423(10)	<b>C8A</b>	<b>H8AB</b>	0,97	<b>C9B</b>	<b>H9BC</b>	0,96

C10B	C11B	1,416(10)	C8C	H8CA	0,97	C4D	C5D	1,376(10)
C10B	H10C	0,97	C8C	H8CB	0,97	C5D	C6D	1,367(10)
C10B	H10D	0,97	C9C	H9CA	0,96	C6D	C7D	1,389(9)
C11B	H11D	0,96	C9C	H9CB	0,96	C7D	H7DA	0,93
C11B	H11E	0,96	C9C	H9CC	0,96	C8D	C9D	1,453(10)
C11B	H11F	0,96	C10C	C11C	1,412(13)	C8D	H8DA	0,97
C12B	C13B	1,404(14)	C10C	H10E	0,97	C8D	H8DB	0,97
C12B	H12C	0,97	C10C	H10F	0,97	C9D	H9DA	0,96
C12B	H12D	0,97	C11C	H11G	0,96	C9D	H9DB	0,96
C13B	H13D	0,96	C11C	H11H	0,96	C9D	H9DC	0,96
C13B	H13E	0,96	C11C	H11I	0,96	C10D	C11D	1,446(9)
C13B	H13F	0,96	C12C	C13C	1,431(10)	C10D	H10G	0,97
C1C	C2C	1,471(7)	C12C	H12E	0,97	C10D	H10H	0,97
C2C	C3C	1,371(9)	C12C	H12F	0,97	C11D	H11J	0,96
C2C	C7C	1,389(9)	C13C	H13G	0,96	C11D	H11K	0,96
C3C	C4C	1,386(9)	C13C	H13H	0,96	C11D	H11L	0,96
C3C	H3CA	0,93	C13C	H13I	0,96	C12D	C13D	1,471(9)
C4C	C5C	1,358(10)	C1D	C2D	1,488(7)	C12D	H12G	0,97
C5C	C6C	1,399(11)	C2D	C7D	1,376(9)	C12D	H12H	0,97
C6C	C7C	1,373(9)	C2D	C3D	1,393(9)	C13D	H13J	0,96
C7C	H7CA	0,93	C3D	C4D	1,382(9)	C13D	H13K	0,96
C8C	C9C	1,467(9)	C3D	H3DA	0,93	C13D	H13L	0,96

Tabla B.4. Ángulos de enlace (°).

O1A	Ru1	O2B	90,84(16)	Ru2	Cl	Ru1	116,74(7)	C4A	C3A	H3AA	120,8
O1B	Ru1	O2B	178,06(16)	C1A	O1A	Ru1	119,3(4)	O3A	C4A	C5A	114,5(6)
O1A	Ru1	O2A	177,98(16)	C1A	O2A	Ru1	119,0(3)	O3A	C4A	C3A	123,9(7)
O1B	Ru1	O2A	91,34(17)	C4A	O3A	C8A	118,9(6)	C5A	C4A	C3A	121,5(6)
O2B	Ru1	O2A	87,90(16)	C5A	O4A	C10A	112,3(7)	O4A	C5A	C4A	119,6(6)
O1A	Ru1	Ru1	89,12(11)	C6A	O5A	C12A	120,4(7)	O4A	C5A	C6A	121,2(7)
O1B	Ru1	Ru1	87,75(12)	C1B	O1B	Ru1	120,1(4)	C4A	C5A	C6A	119,0(6)
O2B	Ru1	Ru1	90,46(11)	C1B	O2B	Ru1	117,2(3)	O5A	C6A	C7A	124,9(7)
O2A	Ru1	Ru1	89,32(11)	C4B	O3B	C8B	119,0(5)	O5A	C6A	C5A	114,3(7)
O1A	Ru1	Cl	88,68(12)	C5B	O4B	C10B	115,9(6)	C7A	C6A	C5A	120,8(6)
O1B	Ru1	Cl	82,64(12)	C6B	O5B	C12B	116,5(7)	C6A	C7A	C2A	118,9(6)
O2B	Ru1	Cl	99,18(11)	C1C	O1C	Ru2	120,2(4)	C6A	C7A	H7AA	120,5
O2A	Ru1	Cl	93,07(12)	C1C	O2C	Ru2	119,1(3)	C2A	C7A	H7AA	120,5
Ru1	Ru1	Cl	170,15(5)	C4C	O3C	C8C	120,6(6)	O3A	C8A	C9A	107,8(7)
O1C	Ru2	O2D	91,34(16)	C10C	O4C	C5C	118,5(8)	O3A	C8A	H8AA	110,1
O1C	Ru2	O2C	177,90(16)	C6C	O5C	C12C	119,7(7)	C9A	C8A	H8AA	110,1
O2D	Ru2	O2C	89,77(16)	C1D	O1D	Ru2	117,7(3)	O3A	C8A	H8AB	110,1
O1C	Ru2	O1D	89,58(16)	C1D	O2D	Ru2	120,1(4)	C9A	C8A	H8AB	110,1
O2D	Ru2	O1D	178,11(16)	C4D	O3D	C8D	120,1(6)	H8AA	C8A	H8AB	108,5
O2C	Ru2	O1D	89,26(16)	C5D	O4D	C10D	114,9(6)	C8A	C9A	H9AA	109,5
O1C	Ru2	Ru2	88,76(12)	C6D	O5D	C12D	119,9(6)	C8A	C9A	H9AB	109,5
O2D	Ru2	Ru2	88,07(11)	O2A	C1A	O1A	123,2(5)	H9AA	C9A	H9AB	109,5
O2C	Ru2	Ru2	89,50(11)	O2A	C1A	C2A	118,9(5)	C8A	C9A	H9AC	109,5
O1D	Ru2	Ru2	90,30(12)	O1A	C1A	C2A	117,9(5)	H9AA	C9A	H9AC	109,5
O1C	Ru2	Cl	88,30(12)	C3A	C2A	C7A	121,2(6)	H9AB	C9A	H9AC	109,5
O2D	Ru2	Cl	84,34(12)	C3A	C2A	C1A	119,6(6)	C11A	C10A	O4A	110,6(11)
O2C	Ru2	Cl	93,58(12)	C7A	C2A	C1A	119,2(6)	C11A	C10A	H10A	109,5
O1D	Ru2	Cl	97,34(12)	C2A	C3A	C4A	118,4(6)	O4A	C10A	H10A	109,5
Ru2	Ru2	Cl	171,79(5)	C2A	C3A	H3AA	120,8	C11A	C10A	H10B	109,5

O4A	C10A	H10B	109,5	C11B	C10B	H10C	109,8	H9CA	C9C	H9CC	109,5
H10A	C10A	H10B	108,1	O4B	C10B	H10C	109,8	H9CB	C9C	H9CC	109,5
C10A	C11A	H11A	109,5	C11B	C10B	H10D	109,8	O4C	C10C	C11C	116,5(15)
C10A	C11A	H11B	109,5	O4B	C10B	H10D	109,8	O4C	C10C	H10E	108,2
H11A	C11A	H11B	109,5	H10C	C10B	H10D	108,2	C11C	C10C	H10E	108,2
C10A	C11A	H11C	109,5	C10B	C11B	H11D	109,5	O4C	C10C	H10F	108,2
H11A	C11A	H11C	109,5	C10B	C11B	H11E	109,5	C11C	C10C	H10F	108,2
H11B	C11A	H11C	109,5	H11D	C11B	H11E	109,5	H10E	C10C	H10F	107,3
O5A	C12A	C13A	108,8(8)	C10B	C11B	H11F	109,5	C10C	C11C	H11G	109,5
O5A	C12A	H12A	109,9	H11D	C11B	H11F	109,5	C10C	C11C	H11H	109,5
C13A	C12A	H12A	109,9	H11E	C11B	H11F	109,5	H11G	C11C	H11H	109,5
O5A	C12A	H12B	109,9	C13B	C12B	O5B	112,9(12)	C10C	C11C	H11I	109,5
C13A	C12A	H12B	109,9	C13B	C12B	H12C	109	H11G	C11C	H11I	109,5
H12A	C12A	H12B	108,3	O5B	C12B	H12C	109	H11H	C11C	H11I	109,5
C12A	C13A	H13A	109,5	C13B	C12B	H12D	109	O5C	C12C	C13C	113,0(11)
C12A	C13A	H13B	109,5	O5B	C12B	H12D	109	O5C	C12C	H12E	109
H13A	C13A	H13B	109,5	H12C	C12B	H12D	107,8	C13C	C12C	H12E	109
C12A	C13A	H13C	109,5	C12B	C13B	H13D	109,5	O5C	C12C	H12F	109
H13A	C13A	H13C	109,5	C12B	C13B	H13E	109,5	C13C	C12C	H12F	109
H13B	C13A	H13C	109,5	H13D	C13B	H13E	109,5	H12E	C12C	H12F	107,8
O1B	C1B	O2B	124,4(5)	C12B	C13B	H13F	109,5	C12C	C13C	H13G	109,5
O1B	C1B	C2B	116,5(5)	H13D	C13B	H13F	109,5	C12C	C13C	H13H	109,5
O2B	C1B	C2B	119,0(5)	H13E	C13B	H13F	109,5	H13G	C13C	H13H	109,5
C3B	C2B	C7B	119,7(6)	O2C	C1C	O1C	122,4(5)	C12C	C13C	H13I	109,5
C3B	C2B	C1B	122,1(5)	O2C	C1C	C2C	119,4(5)	H13G	C13C	H13I	109,5
C7B	C2B	C1B	118,2(5)	O1C	C1C	C2C	118,2(5)	H13H	C13C	H13I	109,5
C2B	C3B	C4B	119,7(6)	C3C	C2C	C7C	121,1(6)	O1D	C1D	O2D	123,7(5)
C2B	C3B	H3BA	120,2	C3C	C2C	C1C	119,8(6)	O1D	C1D	C2D	119,2(5)
C4B	C3B	H3BA	120,2	C7C	C2C	C1C	119,1(6)	O2D	C1D	C2D	117,0(5)
O3B	C4B	C3B	124,9(6)	C2C	C3C	C4C	119,5(7)	C7D	C2D	C3D	120,8(6)
O3B	C4B	C5B	114,3(6)	C2C	C3C	H3CA	120,3	C7D	C2D	C1D	120,5(6)
C3B	C4B	C5B	120,8(6)	C4C	C3C	H3CA	120,3	C3D	C2D	C1D	118,6(6)
O4B	C5B	C4B	121,4(6)	C5C	C4C	O3C	115,7(6)	C4D	C3D	C2D	119,3(7)
O4B	C5B	C6B	119,0(7)	C5C	C4C	C3C	120,2(7)	C4D	C3D	H3DA	120,3
C4B	C5B	C6B	119,4(6)	O3C	C4C	C3C	124,1(7)	C2D	C3D	H3DA	120,3
O5B	C6B	C7B	123,7(7)	C4C	C5C	O4C	119,0(8)	O3D	C4D	C5D	115,5(7)
O5B	C6B	C5B	116,4(7)	C4C	C5C	C6C	120,2(6)	O3D	C4D	C3D	124,2(7)
C7B	C6B	C5B	119,8(6)	O4C	C5C	C6C	120,6(7)	C5D	C4D	C3D	120,3(7)
C6B	C7B	C2B	120,4(6)	O5C	C6C	C7C	122,2(7)	O4D	C5D	C6D	120,4(7)
C6B	C7B	H7BA	119,8	O5C	C6C	C5C	117,9(7)	O4D	C5D	C4D	120,0(8)
C2B	C7B	H7BA	119,8	C7C	C6C	C5C	120,0(7)	C6D	C5D	C4D	119,6(6)
O3B	C8B	C9B	110,1(6)	C6C	C7C	C2C	118,9(7)	O5D	C6D	C5D	114,4(7)
O3B	C8B	H8BA	109,6	C6C	C7C	H7CA	120,6	O5D	C6D	C7D	124,1(7)
C9B	C8B	H8BA	109,6	C2C	C7C	H7CA	120,6	C5D	C6D	C7D	121,5(6)
O3B	C8B	H8BB	109,6	O3C	C8C	C9C	110,3(8)	C2D	C7D	C6D	118,4(7)
C9B	C8B	H8BB	109,6	O3C	C8C	H8CA	109,6	C2D	C7D	H7DA	120,8
H8BA	C8B	H8BB	108,2	C9C	C8C	H8CA	109,6	C6D	C7D	H7DA	120,8
C8B	C9B	H9BA	109,5	O3C	C8C	H8CB	109,6	O3D	C8D	C9D	112,2(10)
C8B	C9B	H9BB	109,5	C9C	C8C	H8CB	109,6	O3D	C8D	H8DA	109,2
H9BA	C9B	H9BB	109,5	H8CA	C8C	H8CB	108,1	C9D	C8D	H8DA	109,2
C8B	C9B	H9BC	109,5	C8C	C9C	H9CA	109,5	O3D	C8D	H8DB	109,2
H9BA	C9B	H9BC	109,5	C8C	C9C	H9CB	109,5	C9D	C8D	H8DB	109,2
H9BB	C9B	H9BC	109,5	H9CA	C9C	H9CB	109,5	H8DA	C8D	H8DB	107,9
C11B	C10B	O4B	109,4(9)	C8C	C9C	H9CC	109,5	C8D	C9D	H9DA	109,5



C8D	C9D	H9DB	109,5	C10D	C11D	H11J	109,5	H12G	C12D	H12H	108,1
H9DA	C9D	H9DB	109,5	C10D	C11D	H11K	109,5	C12D	C13D	H13J	109,5
C8D	C9D	H9DC	109,5	H11J	C11D	H11K	109,5	C12D	C13D	H13K	109,5
H9DA	C9D	H9DC	109,5	C10D	C11D	H11L	109,5	H13J	C13D	H13K	109,5
H9DB	C9D	H9DC	109,5	H11J	C11D	H11L	109,5	C12D	C13D	H13L	109,5
O4D	C10D	C11D	113,0(7)	H11K	C11D	H11L	109,5	H13J	C13D	H13L	109,5
O4D	C10D	H10G	109	O5D	C12D	C13D	110,7(8)	H13K	C13D	H13L	109,5
C11D	C10D	H10G	109	O5D	C12D	H12G	109,5				
O4D	C10D	H10H	109	C13D	C12D	H12G	109,5				
C11D	C10D	H10H	109	O5D	C12D	H12H	109,5				
H10G	C10D	H10H	107,8	C13D	C12D	H12H	109,5				